



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANDREZA ALVES DE SOUZA

**EFEITO DO TIPO DE METAL DA ESTRUTURA PEROVSKITA
NAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E NA UTILIZAÇÃO
COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE
VERMELHO CONGO**

***METAL TYPE EFFECT OF PEROVSKITE STRUCTURE IN
STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND USE AS AN
ADSORVENT IN THE REMOVAL OF RED CONGO***





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ANDREZA ALVES DE SOUZA

**EFEITO DO TIPO DE METAL DA ESTRUTURA PEROVSQUITA
NAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E NA UTILIZAÇÃO
COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE
VERMELHO CONGO**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de
Sergipe para obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza

***METAL TYPE EFFECT OF PEROVSKITE STRUCTURE IN
STRUCTURAL CHARACTERISTICS AND USE AS AN
ADSORVENT IN THE REMOVAL OF RED CONGO***

*Master Dissertation presented to the
Graduate Program in Chemistry of
the Federal University of Sergipe to
obtain MSc. In Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S729e Souza, Andreza Alves de
Efeito do tipo de metal da estrutura perovsqita nas características estruturais e na utilização como adsorvente na remoção do corante vermelho congo / Andreza Alves de Souza ; orientadora Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza - São Cristóvão, 2019.
98 f. : il.

Dissertação (mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Perovsqita. 3. Corantes. 4. Adsorção. I. Souza, Anne Michelle Garrido Pedrosa de Valéria Priscila de orient. II. Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de ANDREZA ALVES DE SOUZA apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 25/07/2019.

Prof.ª Dr.ª Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza
Departamento de Química - UFS

Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento
Departamento de Química do Campus de Itabaiana - UFS

Prof. Dr. Cristiano Teles de Meneses
Departamento de Física do Campus de Itabaiana-UFS

RESUMO

Óxidos mistos com estrutura perovsqita têm diversas aplicações, dentre as quais podem-se destacar a adsorção e a catálise. A eficiência da perovsqita nestas aplicações estão relacionadas com a sua composição, estrutura e rota de síntese. Neste trabalho foi estudado o efeito do metal na estrutura perovsqita, dos tipos LaMO_3 e $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MO}_3$ ($\text{M} = \text{Ni}$ ou Mn), nas características estruturais e adsorptivas para remoção de corantes. Os materiais foram sintetizados pelo método proteico modificado, tendo o colágeno como agente quelante, tratados termicamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ e calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Os materiais calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ foram caracterizados por espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e adsorção de N_2 a 77 K . Os resultados obtidos através da técnica de DRX indicaram a formação da fase perovsqita em todos os materiais calcinados, com a presença de fases secundárias em alguns materiais. Os espectros de FTIR identificaram diferenças entre os materiais tratados termicamente e calcinados, sobretudo referente à ligação metal-oxigênio (M-O). O método proteico modificado é eficiente para a obtenção de materiais com elevadas áreas superficiais quando comparados com materiais obtidos por outros métodos de síntese. Os materiais obtidos foram eficientes adsorventes na remoção do corante vermelho Congo ($E_{\text{máx}} = 94\%$), principalmente as amostras à base de níquel que apresentaram maiores áreas superficiais que os materiais à base de manganês. Além disto, a substituição parcial do íon La^{3+} pelo íon Ca^{2+} aumentou significativamente a capacidade de adsorção do material, provavelmente devido a formação de vacâncias com a dopagem. Estudos cinéticos mostraram que o modelo de pseudo segunda ordem se ajustou melhor aos valores experimentais, com exceção do material LN9-C, ajustado melhor ao modelo de pseudo primeira ordem. Os estudos referentes a influência da massa do adsorvente e a influência da concentração do corante vermelho Congo apresentaram resultados esperados, permitindo a investigação do modo como ocorre a interação do adsorvente com o adsorvato. A estrutura perovsqita foi mantida após os ensaios de adsorção, apresentando elevadas eficiências de remoção do corante vermelho Congo em um segundo uso.

Palavras-chave: Perovsqita. Proteico Modificado. Corantes. Adsorção.

ABSTRACT

Mixed oxides perovskite structure have several applications, among which can be highlighted in adsorption and catalysis. The efficiency of the perovskite in these applications is related to its composition, structure and route of synthesis. In this work was studied the metal effect in the perovskite structure, of the type LaMO_3 and $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MO}_3$ ($M = \text{Ni}$ or Mn), in the structural and adsorptive characteristics for dye removal. The materials were synthesized by the modified proteic method, having the collagen as a chelating agent, thermally treated at $350\text{ }^\circ\text{C}$ and calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$. The materials calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ were characterized by Fourier Transformed Infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and adsorption N_2 at 77 K . The results obtained using the XRD technique indicated the formation of the perovskite phase in all calcined materials, with the presence of secondary phases in some materials. The FTIR spectra identified differences between the thermally treated and calcined materials, especially with respect to the metal-oxygen (M-O) bond. The modified proteic method is efficient for obtaining materials with high surface areas when compared to the materials obtained by other synthesis methods. The materials obtained were efficient adsorbents in the removal of Congo red dye ($E_{\text{máx}} = 94\%$), mainly the nickel based samples that presented larger surface areas than the manganese based materials. Besides the partial substitution of the La^{3+} ion by the Ca^{2+} ion increased significantly the adsorption capacity of the material, probably due to the formation of vacancies with doping. Kinetic studies showed that the pseudo second order model fitted better to the experimental values, with the exception of the LN9-C material, best fitted to the pseudo first order model. The studies concerning the influence of adsorbent's mass and the influence of red Congo dye's concentration showed expected results, allowing the investigation of the interaction of the adsorbent with the adsorbate. The perovskite structure was maintained after the adsorption assays, exhibiting high efficiency of red Congo dye removal in a second use.

Keywords: Perovskite. Modified proteic. Dyes. Adsorption.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Cerâmica tipo perovsquita	2
1.2	Métodos de síntese típicos de cerâmicas tipo perovsquita	4
1.3	Aplicação de materiais cerâmicos tipo perovsquita	6
1.4	Adsorção.....	7
1.5	Vermelho Congo	9
2	OBJETIVOS	12
2.1	Objetivo Geral.....	12
2.2	Objetivos Específicos	12
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
3.1	Reagentes	13
3.2	Síntese dos materiais cerâmicos tipo perovsquita pelo método proteico modificado.....	13
3.3	Caracterização das amostras.....	15
3.3.1	Difração de raios X pelo método do pó.....	15
3.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	16
3.3.3	Adsorção de N ₂ a 77 K.....	16
3.4	Estudos de Adsorção do Corante Vermelho Congo	16
3.4.1	Preparo da solução e determinação do espectro de absorção.....	16
3.4.2	Ensaio de adsorção para remoção do corante Vermelho Congo.....	18
3.4.3	Estudos de recuperação e re-uso dos materiais	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1	Análise Estrutural e Textural.....	21
4.2	Estudos de adsorção do corante vermelho Congo	34
4.2.1	Estudo da fotodegradação do corante vermelho Congo	34

4.2.2. Estudo do efeito da massa do adsorvente e da concentração do corante	35
4.2.3. Estudo do tempo de agitação na adsorção do corante vermelho Congo usando diferentes perovskitas	40
4.2.4. Cinética de adsorção	45
4.3. Estudo da recuperação do adsorvente	49
4.4. Reutilização das perovskitas na remoção do corante vermelho Congo	58
5 CONCLUSÕES	60
6 REFERÊNCIAS	62
7 APÊNDICES	79

Aos meus pais e minha irmã por todo apoio.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original”

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser meu refúgio, por me conceder tantas graças e por ter me dado sabedoria e discernimento para a conclusão desta etapa.

Agradeço aos meus pais Antonio Constantino e Maria Elisete por sempre terem priorizado a minha educação, por me incentivarem e me apoiarem em todas as minhas escolhas. À minha irmã Débora Alves pelo incentivo e disposição em me ajudar sempre que precisei e a minha avó Lila que sempre torceu e rezou por mim.

À minha grande amiga Monica dos Santos que esteve comigo na graduação e no mestrado, por sua disponibilidade e compreensão nos momentos difíceis, tudo se tornaria mais difícil sem a sua presença.

Aos amigos que fiz na pós graduação, principalmente à Iris, Bárbara, Gabi, Evelyn e Ingred pelo apoio e amizade.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe - São Cristóvão, em especial a professora Dr^a Anne Michelle pela orientação, disponibilidade, auxílio e incentivo na realização desta pesquisa.

Ao grupo de pesquisa Síntese de catalisadores e adsorventes, em especial à Júlia Fernandes que tanto me ajudou na realização deste trabalho com seu auxílio, companheirismo e amizade.

Aos laboratórios Multiusuários da Universidade Federal de Sergipe-*Campus São Cristóvão* e ao laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo, localizado na Universidade Federal de Sergipe-*Campus Itabaiana*, por permitirem a caracterização de alguns materiais.

À banca examinadora pelas contribuições feitas para a melhoria deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

À todos que torceram e contribuíram para a conclusão desta etapa, o meu muito obrigada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cúbica ABO_3 do óxido de perovskita: (a) Estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 e (b) Estrutura geral da perovskita.	3
Figura 2 - Estrutura química do corante vermelho Congo.	11
Figura 3 - Curva de calibração para soluções do vermelho Congo.	17
Figura 4 - Padrão de difração de raios X do material LM9-C. $LaMnO_3$ (°).....	21
Figura 5 - Padrão de difração de raios X do material LN9-C. $LaNiO_3$ (°), NiO (*) e La_2O_3 (#).....	22
Figura 6 - Padrão de difração de raios X do material L5C5M9-C. $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ (°), Mn_2O_3 (*), La_2O_3 (#) e $LaO(OH)$ (§).....	24
Figura 7 - Padrão de difração de raios X do material L5C5N9-C. $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ (°), NiO (*), La_2O_3 (#), CaO (§), $NiO(OH)$ (¬) e $LaO(OH)$ (+).....	25
Figura 8 - Espectro FTIR do colágeno puro.....	29
Figura 9 - Espectros de FTIR para as amostras tratadas a 350 °C.	29
Figura 10 - Espectros de FTIR para as amostras calcinadas a 900 °C.	31
Figura 11 - Espectros UV-Vis da solução do corante em diferentes tempos.....	35
Figura 12 - Eficiência (%) de remoção do corante vermelho Congo utilizando diferentes massas da perovskita LM9-C.	36
Figura 13 – Quantidade de corante vermelho Congo adsorvido (q_e) utilizando diferentes massas da perovskita LM9-C.	37
Figura 14 - Eficiência (%) de remoção do corante vermelho Congo utilizando diferentes concentrações do corante vermelho Congo.	39

Figura 15 – Quantidade de corante vermelho Congo adsorvido (qe) utilizando diferentes concentrações do corante vermelho Congo.	39
Figura 16 - Eficiência (%) de adsorção (a) e quantidade do corante adsorvido (b) usando a amostra LM9-C.	41
Figura 17 - Eficiência (%) de adsorção (a) e quantidade do corante adsorvido (b) usando a amostra LN9-C.	42
Figura 18 - Eficiência (%) de adsorção (a) e quantidade do corante adsorvido (b) usando a amostra L5C5M9-C.	43
Figura 19 - Eficiência (%) de adsorção (a) e quantidade do corante adsorvido (b) usando a amostra L5C5N9-C.	44
Figura 20 – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo sobre o material LM9-C, PPO = pseudo primeira ordem e PSO = pseudo segunda ordem.	46
Figura 21 – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo sobre o material LN9-C, PPO = pseudo primeira ordem e PSO = pseudo segunda ordem.	46
Figura 22 – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo sobre o material L5C5M9-C, PPO = pseudo primeira ordem e PSO = pseudo segunda ordem.	47
Figura 23 – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo sobre o material L5C5N9-C, PPO = pseudo primeira ordem e PSO = pseudo segunda ordem.	47
Figura 24 - Padrão de difração de raios X do material LM9-C antes e após o ensaio de adsorção. LaMnO_3 (°).	50
Figura 25 - Padrão de difração de raios X do material LN9-C antes e após o ensaio de adsorção. LaNiO_3 (°), NiO (*) e La_2O_3 (#)	51
Figura 26 - Padrão de difração de raios X do material L5C5M9-C antes e após o ensaio de adsorção. $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ (°), Mn_2O_3 (*), La_2O_3 (#) e $\text{LaO}(\text{OH})$ (§).	52

Figura 27 - Padrão de difração de raios X do material L5C5N9-C antes e após o ensaio de adsorção. $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ (°), NiO (*), La_2O_3 (#), CaO (§), NiO(OH) (¬) e LaO(OH) (+).....	53
Figura 28 - Espectro de FTIR para o corante vermelho Congo.	55
Figura 29 - Espectros de FTIR para as amostras após a adsorção.	56
Figura 30 - Espectros de FTIR para as amostras calcinadas após a adsorção.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Reagentes utilizados na síntese dos materiais.	13
Tabela 2 - Materiais sintetizados e condição de síntese.....	14
Tabela 3 -Valores médios de absorbâncias, erro e desvio padrão.	18
Tabela 4 - Tamanho médio dos cristalitos (D) dos materiais.	27
Tabela 5 - Atribuições feitas aos espectros de infravermelho dos materiais tratados termicamente a 350 °C.....	30
Tabela 6 - Atribuições feitas aos espectros de infravermelho dos materiais calcinados a 900 °C.	32
Tabela 7 – Área superficial específica (ASE) dos materiais calcinados.....	33
Tabela 8 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem.....	48
Tabela 9 - Atribuições feitas para os espectros de infravermelho dos materiais após a adsorção.....	56
Tabela 10 - Atribuições feitas para os espectros de infravermelho dos materiais calcinados a 900 °C após a adsorção.	57
Tabela 11 - Valores de eficiência de adsorção (E%) e capacidade de adsorção (qe) para 1º uso e 2º uso dos materiais aplicados como adsorventes.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CPS	Contagem por segundo
DRX	Difração de Raios X
FTIR	Do inglês: <i>Fourier Transformed Infrared</i>
FWHM	Do Inglês: <i>Full Width at Half Maximum</i>
ICSD	Do Inglês: <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
JCPDS	Do Inglês: <i>Joint Commtee on Poder Diffraction Standards</i>
LM3-C	Precursor LaMnO_3 não calcinado tratado termicamente a 350 °C
LM9-C	Amostra LaMnO_3 calcinada a 900 °C
LM9-CA	Amostra LaMnO_3 calcinada a 900 °C seca em estufa após o ensaio de adsorção
LM9-CC	Amostra LaMnO_3 calcinada a 900 °C submetida a nova calcinação a 900 °C após o ensaio de adsorção
LN3-C	Precursor LaNiO_3 não calcinado tratado termicamente a 350 °C
LN9-C	Amostra LaNiO_3 calcinada a 900 °C
LN9-CA	Amostra LaNiO_3 calcinada a 900 °C seca em estufa após o ensaio de adsorção
LN9-CC	Amostra LaNiO_3 calcinada a 900 °C submetida a nova calcinação a 900 °C após o ensaio de adsorção
L5C5M3-C	Precursor $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ não calcinado tratado termicamente a 350 °C
L5C5M9-C	Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ calcinada a 900 °C
L5C5M9-CA	Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ calcinada a 900 °C seca em estufa após o ensaio de adsorção
L5C5M9-CC	Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ calcinada a 900 °C submetida a nova calcinação a 900 °C após o ensaio de adsorção
L5C5N3-C	Precursor $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ não calcinado tratado termicamente a 350 °C
L5C5N9-C	Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ calcinada a 900 °C
L5C5N9-CA	Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ calcinada a 900 °C seca em estufa após o ensaio de adsorção

L5C5N9-CC Amostra $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ calcinada a 900 °C submetida a nova calcinação a 900 °C após o ensaio de adsorção

u.a. Unidade arbitária

Uv-Vis Ultravioleta-visível

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial tem exigido uma produção cada vez mais eficiente em um menor tempo, porém este desenvolvimento tem acentuado a presença de resíduos e poluentes no solo, nos rios e no ar, muitas vezes tóxicos que provocam poluição ambiental. A indústria têxtil, por exemplo, durante o processo de tingimento gera uma grande quantidade de corantes não fixado, que muitas vezes são indevidamente descartados na água, sendo importante que junto com o desenvolvimento industrial também sejam apresentadas alternativas para minimizar os efeitos negativos do descarte de efluentes na água [1-4].

De maneira geral, os corantes possuem elevada estabilidade química e fotoquímica no meio em que se encontra o que dificulta sua degradação. Por isso, a busca de alternativas tem sido crescente para o tratamento da água residual. Para isso, métodos como adsorção, precipitação, fotodegradação, oxidação química, entre outros têm sido aplicados e estudados [5-7].

Dentre tantos métodos utilizados na remoção de corantes, a adsorção é uma técnica bastante requerida por ser considerada simples, apresentar baixo custo e haver uma variedade de materiais que podem ser utilizados para esta finalidade [8-10], tais como carvão ativo [11-13], materiais alternativos [14-17], zeólitas [18-20], óxidos diversos [21-23], incluindo óxidos mistos [9, 24-25].

As perovskitas são materiais representados principalmente pelos óxidos mistos que podem ser aplicados em diversos campos por apresentarem uma gama de propriedades, influenciadas dentre alguns fatores pela possibilidade de diversidade de sua composição [26-28]. Considerando a gama de possibilidades de aplicação da perovskita, este material pode ser uma alternativa no tratamento de efluentes por adsorção, como na remoção de corantes em meio aquoso.

As características das perovskitas são sensíveis à sua composição e seus sítios podem ser ocupados por diversos íons metálicos, além de poderem ser substituídos parcialmente. As estruturas podem ser formadas com vacâncias que podem ser atribuídas ao tamanho dos íons presentes nos sítios e a presença de cátions com estados de valência diferentes. Neste sentido, o tipo de metal

que compõe a estrutura da perovsquta afetará suas propriedades e consequentemente sua aplicação [29-30].

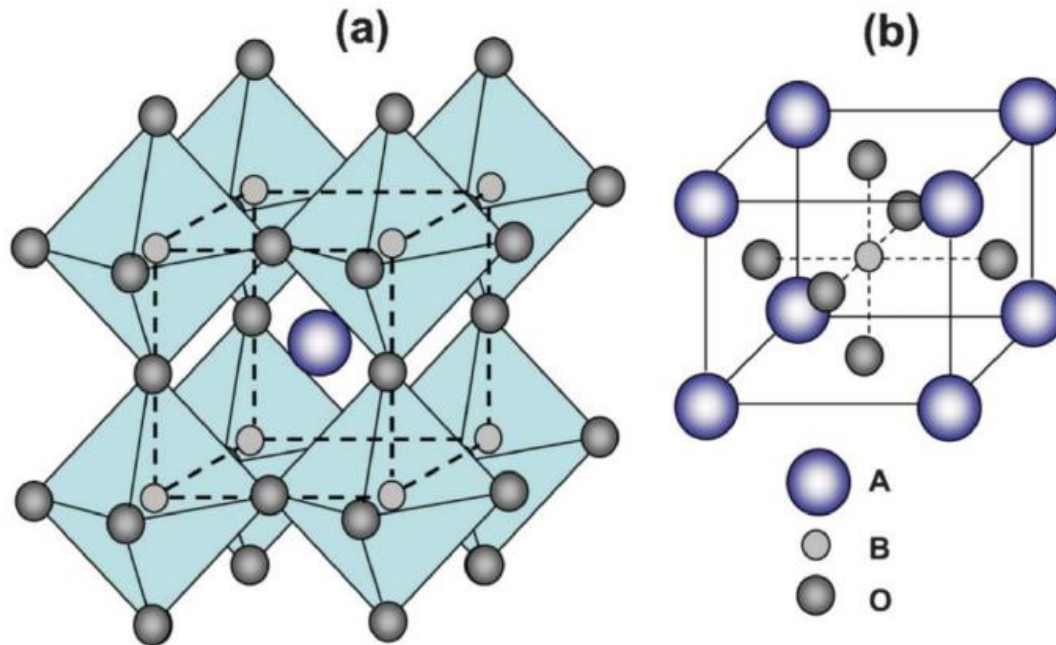
1.1 Cerâmica tipo perovsquta

A palavra cerâmica é originada do termo “*Keramikos*”, que significa matéria queimada, isto é, suas propriedades são originadas a partir do tratamento sob temperaturas elevadas. Na sua constituição, estes materiais podem ser formados por diversos elementos, sendo pelo menos dois elementos diferentes, um metal e um não metal, formados por ligações iônicas ou covalentes ou ainda com ambas as ligações e podem se apresentar na forma de óxidos, carbetos e nitretos [31].

A perovsquta é uma cerâmica que pode adotar uma variedade de composições, que a faz ser um material atrativo por apresentar uma gama de aplicações, como na catálise e adsorção [32-34].

As perovsqutas são materiais cerâmicos, cuja estrutura ideal é a cúbica do tipo ABX_3 . O sítio A é ocupado por um cátion grande de metais alcalinos, alcalinos terrosos ou metais de terras raras, que atuam como estabilizadores estruturais. O sítio B é preenchido por íons metálicos de transição, menores que aqueles presentes no sítio A e é o sítio ativo do material, pois sofre ciclos redox, mantendo a estrutura e X é ocupado por ânions. As perovsqutas podem ser óxidos mistos, adotando a fórmula ideal ABO_3 [33]. A estrutura cúbica do óxido de perovsquta (Figura 1) é constituída por um cubo ocupado no centro pelo cátion A, que é coordenado por 12 ânions de oxigênio e nos vértices há unidades de octaedros, isto é, o cátion B é coordenado por seis ânions de oxigênio. Cada unidade de octaedro corresponde a fórmula química, BO_6 [35-37].

Figura 1 - Estrutura cúbica ABO_3 do óxido de perovskita: (a) Estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 e (b) Estrutura geral da perovskita.



Fonte: Sunarso, Hashim, Zhu, Zhou (2017) [38]

Óxidos do tipo perovskita são encontrados na natureza. Em 1839, nos Montes Urais, Rússia, o primeiro óxido misto perovskita $CaTiO_3$ foi encontrado pelo químico e mineralogista Gustav Rose [39].

Os óxidos do tipo perovskita possuem estrutura cúbica ideal quando os raios dos íons nos sítios A e B obedecem ao fator de tolerância, t . Como mostra a equação (1), em que r_a , r_b e r_o são os valores dos raios iônicos A, B e O, respectivamente, que apresentará estrutura cúbica perfeita ABO_3 se $t = 1$, porém este fator manterá a estabilidade quando t estiver entre 0,75 e 1,0. Fora deste intervalo, o óxido terá sua estrutura muito distorcida e suas propriedades podem ser alteradas, isso ocorrerá se t for muito maior que 1,0 ou muito menor que 0,75 [40].

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \quad (1)$$

Outro fator que pode provocar distorções na rede cristalina é a diferença dos números de cátions que ocupam os sítios A e B, isto é, a razão A/B é

diferente de 1 e assim a estrutura tenderá a estabilizar o estado de oxidação do cátion do sítio B, mesmo sendo instável, mudando a estrutura eletrônica e geométrica [41].

As perovskitas podem sofrer distorções em relação a geometria cúbica ideal e adotar formas ortorrômbica e tetragonal, por exemplo, devido a inclinação que os octaedros BO_6 podem sofrer. Estas distorções podem estar relacionadas à substituição parcial dos cátions A e/ou B por íons metálicos com estados de oxidação diferentes, gerando defeitos na estrutura cúbica, cuja fórmula geral é $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3\pm y}$. O símbolo y demonstra a não estequiometria da perovskita, indicando que há excesso ou deficiência de oxigênio [42-43].

A dopagem pode provocar modificações nas propriedades físico-químicas das perovskitas, proporcionando mudanças no desempenho catalítico, por exemplo. Estas alterações são “defeitos” estruturais, assim chamados, pois são produzidas vacâncias aniônicas e catiônicas [43-44].

As perovskitas, dopadas ou não, possuem valências dos cátions A e B igual a +6, contrabalanceando a valência negativa dos ânions de oxigênio. Estes cátions podem adotar diferentes estados de oxidação, desde que a soma das cargas seja igual a +6, podendo ser $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$, $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}_3$ ou $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ [38], isto se não houver excesso ou deficiência de oxigênio.

Diversos metais podem ocupar os sítios A e/ou B e o fator de tolerância deverá ser calculado com a média dos raios dos cátions dos metais correspondentes, sendo assim, o mesmo deve estar entre 0,75 e 1,0 para não haver desvio da estrutura. A adição parcial de um metal pode provocar aumento na área superficial da perovskita em consequência ao aumento do raio iônico. O controle do estado de oxidação do metal é muito importante, visto que a atividade catalítica depende do cátion presente no sítio B e a atividade adsortiva depende da vacância do oxigênio [45]. Todos estes aspectos também podem ser influenciados pelo método de síntese.

1.2 Métodos de síntese típicos de cerâmicas tipo perovskita

Diferentes rotas de síntese são desenvolvidas para a produção de perovskitas, visando uma maior homogeneidade, pureza, área superficial e tantos outros fatores que podem ser considerados eficientes pela indústria. Entre

os vários métodos de síntese, existem o método dos precursores poliméricos, método dos precursores quelantes e método proteico modificado.

O método dos precursores poliméricos foi desenvolvido por Pechini, na década de 60 [46]. Este método consiste na formação de complexos estáveis de metais-quelatos com alguns ácidos orgânicos hidrocarboxílicos, principalmente o ácido cítrico e em seguida a poliesterificação na presença de um álcool polihidroxílico, como o etilenoglicol, formando assim uma resina polimérica. A solução do sal no ácido é misturada com o álcool, sob agitação e aquecimento, em que um éster é formado devido a condensação entre o álcool e o quelato ácido. O álcool cristaliza as moléculas do ácido, formando água, que sofre evaporação [47-48].

O método Pechini possui vantagens, tais como: homogeneidade química dos componentes e controle direto e preciso da estequiometria do produto final, porém este método produz grande quantidade de matéria orgânica e consequentemente há uma grande perda de massa [49].

Uma rota alternativa na síntese de perovskitas é por via método dos precursores quelantes. Neste método, o ácido cítrico e o etilenoglicol, utilizados para complexação dos cátions metálicos e distribuição homogênea destes numa matriz polimérica, são substituídos pelo EDTA, que atua como agente quelante, diminuindo a quantidade de reagentes para a produção da perovskita. Este método consiste na formação de um complexo metal-quelante, entre o cátion e o EDTA, que é polidentado [50].

O método proteico modificado é uma recente alternativa para a síntese de óxidos tipo perovskita [51]. Este método baseia-se na formação de um sistema complexo quelante do cátion, incluindo um agente quelante e um precursor do metal, em que o etilenoglicol e ácido cítrico ou o EDTA são substituídos por uma proteína como o colágeno, agente quelante. Este método permite a formação de produtos de alta pureza e com bom controle da estequiometria. A proteína se liga aos íons metálicos através do carboxilato e da amina. Este método permite a formação da fase única com estrutura perovskita a 700 °C [52-53], além disto, este método é simples, de baixo custo, apresenta bom controle estequiométrico e é capaz de produzir materiais com alta cristalinidade [51].

O método proteico modificado é derivado do método de síntese gel proteico modificado [54], o qual consistia originalmente na utilização da água de

coco como solvente e fonte de proteínas para a produção de filmes finos de LiMn_2O_4 [54].

As proteínas são formadas a partir da união de aminoácidos através de ligações peptídicas. Tal ligação ocorre entre um grupo amino de um aminoácido com um grupo carboxílico de outro aminoácido [55]. Durante a síntese, há uma complexação entre os íons metálicos presentes em solução com a proteína que tem pares de elétrons disponíveis no oxigênio e no nitrogênio para serem doados. Estes reagentes são úteis na precipitação de metais ao se ligarem com os mesmos para prevenir interferências, na extração de metais de um solvente para outro e na formação de complexos. Os reagentes orgânicos mais úteis formam complexos tipo quelato com íons metálicos [53].

Resultados na literatura mostram que método proteico modificado é promissor na síntese de óxidos mistos com estrutura perovsqita com diferentes composições, puras ou substituídas parcialmente e quando comparadas com outros métodos de síntese, as perovsqitas produzidas pelo método proteico modificado possuem áreas superficiais superiores [50-52, 56].

1.3 Aplicação de materiais cerâmicos tipo perovsqita

A utilização de materiais cerâmicos na indústria está ganhando cada vez mais espaço, uma vez que são materiais que estão se tornando economicamente mais viáveis e possuem propriedades químicas e físicas que variam de acordo com a sua composição e rota de síntese. A cerâmica pode ser empregada em diversos campos, tais como: catálise e adsorção [32, 57-59].

O crescente uso das cerâmicas se dá por diversas características, tais como: estabilidade química, sendo tolerantes a condições extremas, como a meios oxidativos e corrosivos e resistência térmica, mantendo a sua estrutura a temperaturas elevadas [58, 60-61].

O óxido de perovsqita é uma cerâmica e suas propriedades também dependem da composição química, estrutura cristalina e da forma que ocorre a síntese. Esta nova classe de óxido está ganhando cada vez mais espaço na indústria, pois apresenta uma ótima estabilidade térmica e estabilidade química, mesmo que em condições drásticas de reação [34, 61-63].

Atualmente, as perovsquitas têm recebido atenção em razão da variedade de materiais que podem ser produzidos em consequência da diversidade dos metais que podem ocupar os seus sítios.

Estes óxidos, como já citado, apresentam uma variedade de estrutura e propriedades em função da capacidade de substituição parcial dos íons metálicos em sua estrutura, gerando compostos $A_{1-x}A_x'B_{1-y}B_y'O_{3\pm\delta}$, que muda de acordo com o estado de oxidação dos metais envolvidos, criando vacâncias aniônicas e catiônicas. Esta substituição influencia a atividade catalítica e adsortiva do material [64-65].

Na catálise, as perovsquitas contendo os íons de Co e Mn na composição têm demonstrado versatilidade, sendo aplicadas na combustão do metano e oxidação da amônia, por exemplo, evidenciando a importância de cerâmicas tipo perovsqita para a indústria [64]. Outra perovsqita que vem recebendo muita atenção é à base de lantânio ($LaBO_3$), $B=Co$ ou Mn , devido à sua alta atividade e estabilidade térmica em reações de oxidação de hidrocarbonetos. Um estudo em relação à substituição parcial do lantânio pelo cálcio no sítio A mostra que não há alteração na estrutura do material e ainda há a estabilização do cátion B no sítio octaédrico com valência +3, melhorando a atividade catalítica do sistema [66].

Materiais cerâmicos, mais especificamente, óxidos mistos também podem ser utilizados como adsorventes. O óxido $Fe_{3-x}La_xO_4$ ($x = 0, 0,01, 0,05, 0,10$), mostrou-se, em comparação a outros adsorventes, maior capacidade de adsorção do corante vermelho Congo, apresentando eficiência de adsorção, dessorção e recuperação [67]. Em outro estudo, o óxido misto $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ mostrou ser um eficiente adsorvente no processo de adsorção do corante vermelho Congo em concentração aquosa, variando de 100 a 500 mg/L [24]. Nestes estudos, a remoção do corante do meio foi realizada por adsorção.

1.4 Adsorção

A adsorção é um fenômeno que consiste na capacidade de um gás ou líquido se concentrar na superfície de um sólido. É um processo muito utilizado na indústria por apresentar simplicidade, eficácia, flexibilidade, insensibilidade a poluentes tóxicos e baixo custo, sendo uma técnica utilizada em diversas

finalidades, tais como: separação de gases, purificação de líquidos e controle de poluição, por exemplo [68-72].

Apesar de vários fenômenos ligados a adsorção serem conhecidos desde a antiguidade, como a dessalinização da água com argila, madeira e areia pelos antigos egípcios, gregos e romanos, somente em 1881 Kayser introduziu o termo adsorção ao realizar experimentos com gases [69].

A adsorção é caracterizada pelo acúmulo de moléculas de gás ou em solução em uma superfície sólida. Assim, as moléculas que se ligam a superfície do sólido são chamadas de adsorvato e a fase em que acontece o acúmulo do adsorvato é chamada de adsorvente. Portanto, a adsorção é caracterizada pela interação entre o adsorvente e o adsorvato e o processo em que as moléculas do adsorvente são removidas da superfície do sólido é chamado de dessorção [73].

A interação entre a superfície do sólido e o adsorvato pode ocorrer de duas formas. Se a interação entre as duas espécies for fraca, como as forças físicas de van der Waals, esta será fisissorção e se entre o adsorvente e o adsorvato houver ligação química, alterando a estrutura eletrônica do adsorvato e liberando energia significativa, esta será quimissorção, que é mais forte que a fisissorção [74-75].

Para a indústria que faz uso da adsorção, é muito importante que haja uma grande evolução temporal neste processo. A dependência da adsorção em superfícies sólidas pelo tempo é denominada cinética de adsorção. A cinética de adsorção segue algumas etapas: Inicialmente, ocorre a transferência de moléculas da fase fluida para a interface do adsorvente, em seguida, estas moléculas são difundidas para o interior dos poros; após, as moléculas se difundem na região superficial e por último, pode acontecer a dessorção [69, 74].

A cinética de adsorção permite a investigação da variação da concentração do adsorvato em função do tempo. Neste sentido, modelos matemáticos são utilizados a fim de investigar o desempenho do processo de adsorção [76].

Na literatura, entre tantos modelos, são relatados os modelos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem para o estudo da cinética de adsorção [77]. A equação de primeira ordem de Lagergren sugere que a adsorção possui o seu mecanismo controlado por difusão, assumindo que a

adsorção acontece devido a diferença de concentração entre a superfície do adsorvato e a solução enquanto a equação de segunda ordem mostra que a adsorção envolve a partilha e troca de elétrons, isto é, há a quimissorção [78-79].

Um bom adsorvente possui elevada área superficial que possibilita acumular grandes quantidades de adsorvato em um menor tempo, além da área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, pH e natureza do solvente influenciam a adsorção [74]. Existe uma variedade de estudos que apontam diferentes adsorventes, como carvão ativado, nanotubos de carbono, grafeno, óxidos metálicos, entre outros [70, 80-83].

A adsorção é bastante utilizada no tratamento de águas residuais em que as moléculas dissolvidas são ligadas à superfície do adsorvente por meio de forças físicas e/ou químicas. Esta técnica se torna eficaz na remoção de poluentes não biodegradáveis em águas, incluindo corantes [67, 71-72, 84].

Os óxidos metálicos são materiais que se mostram eficientes no tratamento de águas residuais por adsorção, pois possuem estruturas porosas e alguns destes apresentam uma estrutura tão estável, que possibilita a sua recuperação após a adsorção [9, 70, 83, 85], podendo ser aplicados na remoção do corante vermelho Congo, por exemplo. [9,24].

1.5 Vermelho Congo

É cada vez maior a preocupação com a preservação ambiental. Comumente, há a poluição de sistemas aquáticos por substâncias químicas ocasionada pelo descarte incorreto de efluentes. Além de serem cancerígenos e mutagênicos, alguns efluentes são de difícil degradação e necessitam de métodos de tratamento de águas residuais [5, 86-87].

Os corantes sintéticos são poluentes tipicamente orgânicos e estima-se que mais de 700000 toneladas de corantes são produzidas por ano, sendo de 5 a 10% descartados em águas residuais [88].

Os corantes são compostos, na sua maioria, orgânicos que tem como finalidade o tingimento da superfície do material, como tecido e o seu descarte inadequado nas águas causa poluição que preocupa cientistas, que cada vez mais estão buscando métodos eficazes no tratamento de efluentes [87, 89].

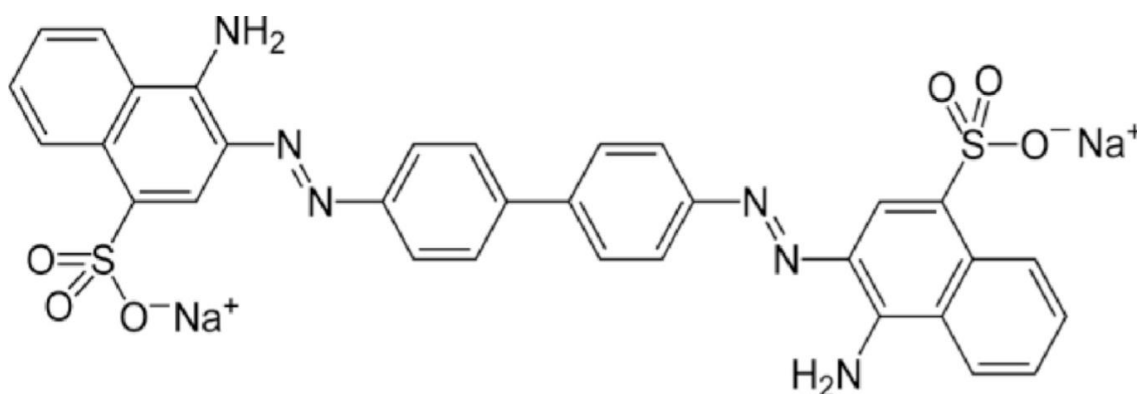
A presença de corantes na água pode afetar todo um ecossistema, pois compromete a penetração de luz na água, afetando a atividade fotossintética, além de oferecer toxicidade as espécies do meio e até o homem ao ingerir um peixe contaminado, por exemplo, pode adquirir problemas renais, reprodutivos, cerebrais, além de comprometer o fígado e o sistema nervoso central [89].

Os corantes podem ser classificados de acordo com a sua carga ao serem dissociados em água, sendo estes: catiônicos, aniônicos e não iônico [89]. Os corantes azo são aniônicos e possuem dois cromóforos de ligação azo ($-N=N-$) na sua estrutura molecular, que possuem estabilidade físico-química, térmica, fotocatalítica, biológica e resistência à ação de microorganismos e do tempo em consequência da sua estrutura aromática estável e complexa, dificultando a sua degradação. Os corantes azo representam cerca de 70% do total dos corantes [87, 90]. Este grupo é responsável pela absorção de luz no espectro visível [91].

O corante vermelho Congo é um corante aniônico bastante utilizado em vários seguimentos, tais como, na indústria têxtil, de papel, de plástico e na fabricação de cosméticos. Durante operações de tingimento, parte deste corante pode ser liberado na água de forma inapropriada, tornando-se um poluente ambiental [92-94].

O corante vermelho Congo é um sal sódico benzidina diazo-bis-1-naftilamino-4-sulfônico, que possui em sua estrutura anéis de benzeno e naftaleno, difíceis de serem degradados, como mostra na Figura 2. A estabilidade destes grupos é atribuída a formação aromática, sendo assim, entre diversos métodos, a adsorção é relatada como um eficiente método no tratamento de águas residuais [92].

Figura 2 - Estrutura química do corante vermelho Congo.



Fonte: Arabi, Lalehloo, Olyai, Ali, Sadegh (2019) [95]

Em busca de um melhor tratamento de águas residuais, uma gama de processos de tratamento têm surgido, tais como biodegradação, adsorção e fotocatalise [95-98]. A técnica de adsorção para a remoção de compostos orgânicos tem crescido no tratamento de água pois é eficiente, mesmo quando se trata de compostos com grande estabilidade [24, 99]. Este método é um dos mais econômicos na recuperação da água [95].

As perovskitas são materiais que têm demonstrado eficiência na redução da poluição por meio de diversos processos, atuando como fotocatalisadores e adsorventes, por exemplo [56, 100-101]. Um estudo demonstra que a perovskita $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CuO}_{3-\delta}$ foi eficiente na degradação catalítica do corante laranja II [62] e em outro estudo, a perovskita é aplicada na degradação do corante vermelho Congo por meio da fotocatalise. A perovskita $\text{La}_{0,8}\text{A}_{0,2}\text{TiO}_{3.5-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) mostrou-se eficiente na degradação deste corante azo, principalmente quando $\text{A} = \text{Ba}$ [101].

A perovskita possui propriedades influenciadas por sua composição que permitem a sua utilização em processos de adsorção. O metal presente no sítio B pode determinar a eficiência de adsorção do corante vermelho Congo, através da sua capacidade em se coordenar às bases de Lewis presentes no corante por meio do oxigênio e do nitrogênio [56].

O desenvolvimento de materiais, como as perovskitas, tem surgido como uma possibilidade no tratamento de efluentes, como corantes, a fim de minimizar os impactos ambientais, sobretudo nos sistemas aquáticos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito do tipo de metal nas características estruturais da perovsquita e na utilização como adsorvente na remoção do corante vermelho Congo.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar a eficiência do método proteico modificado usando o colágeno na formação da fase perovsquita;
- Avaliar o efeito do tipo de metal nos sítios A e/ou B na formação da estrutura perovsquita;
- Avaliar o desempenho das perovsquitas na adsorção do corante vermelho Congo em função do tempo de contato;
- Avaliar a influência da massa do adsorvente e da concentração do corante nos ensaios de adsorção do corante vermelho Congo;
- Avaliar a manutenção da estrutura da perovsquita após os ensaios de adsorção;
- Investigar a reutilização dos materiais na adsorção do corante vermelho Congo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese dos materiais pelo método proteico modificado usando colágeno como agente quelante estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 -Reagentes utilizados na síntese dos materiais.

Reagentes	Fórmula Molecular	Marca	Pureza (%)
Nitrato de cálcio tetrahidratado	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Synth	99,0
Nitrato de lantânio hexahidratado	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	J.T. Baker	99,9
Nitrato de mangânes II tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Neon	98,8
Nitrato de níquel II hexahidratado	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec	97,0
Colágeno	-	Nutrigold do Brasil	-
Vermelho Congo	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	Riedel-de Haen	-

3.2 Síntese dos materiais cerâmicos tipo perovsqita pelo método proteico modificado

As sínteses ocorreram pelo método proteico modificado utilizando o colágeno como agente quelante a fim de preparar quatro classes de perovsqitas, sendo duas sem dopagem: LaMnO_3 e LaNiO_3 e duas dopadas: $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ e $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$. A Tabela 2 mostra os materiais sintetizados de acordo com as condições de síntese.

Tabela 2 - Materiais sintetizados e condição de síntese.

Amostra	Sigla	Temperatura de calcinação (°C)
LaMnO ₃	LM3-C	350
LaMnO ₃	LM9-C	900
LaNiO ₃	LN3-C	350
LaNiO ₃	LN9-C	900
La _{0,5} Ca _{0,5} MnO ₃	L5C5M3-C	350
La _{0,5} Ca _{0,5} MnO ₃	L5C5M9-C	900
La _{0,5} Ca _{0,5} NiO ₃	L5C5N3-C	350
La _{0,5} Ca _{0,5} NiO ₃	L5C5N9-C	900

Para as sínteses dos materiais, utilizou-se uma metodologia adaptada da literatura [56]. As sínteses foram realizadas para a obtenção de 1g de perovsquita. Para as sínteses dos materiais puros, inicialmente foi feita a dissolução do reagente contendo o cátion que deve ocupar o sítio B da perovsquita (Nitrato de manganês II tetrahidratado / Nitrato de níquel hexahidratado) em 100 mL de água destilada sob agitação magnética a 30 °C durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se o nitrato de lantânio hexahidratado, mantendo o sistema sob agitação na mesma temperatura por mais 30 minutos. Posteriormente, após a dissolução completa dos nitratos, elevou-se a temperatura do sistema para 70 °C e após a sua estabilização foi adicionado o colágeno e o sistema foi mantido sob agitação durante 1 hora e 30 minutos a 70 °C.

Ao término da agitação, o sistema foi submetido à pré calcinação em forno mufla com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ até chegar à temperatura de 350 °C, na qual permaneceu durante 2 horas, formando o pó precursor. O material obtido foi triturado e parte do pó precursor foi calcinado com taxa de aquecimento

de 10 °C min⁻¹ em forno mufla até chegar à temperatura de 900 °C, na qual permaneceu por 2 horas. O restante do pó precursor foi armazenado para proceder algumas análises.

Para as sínteses dos materiais dopados, o procedimento experimental ocorreu de forma semelhante, porém junto ao nitrato de lantânio hexahidratado, adicionou-se o nitrato de cálcio tetra hidratado e o restante da metodologia ocorreu da mesma forma da síntese das perovskitas sem dopagem.

3.3 Caracterização das amostras

3.3.1 Difração de raios X pelo método do pó

Os procedimentos de difração de raios X foram realizados para análise das fases cristalinas presentes nas amostras calcinadas à 900 °C. O difratômetro utilizado foi Panalytical EMPYREAN com radiação CuK α ($\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$), 2θ no intervalo de 10° a 60° e varredura 5° min⁻¹, localizado no laboratório de Difração de Materiais e Magnetismo da Universidade Federal de Sergipe, *Campus Itabaiana*. Os padrões de difração obtidos foram comparados com os padrões JCPDS e ICSD.

A partir dos padrões de difração de raios X foram calculados os tamanhos médios dos cristalitos através da equação de Scherrer (equação 2) e β foi calculado através da equação 3 [102].

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

$$\beta^2 = (B^2 - b^2) \quad (3)$$

D= Tamanho médio do cristalito;

λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética;

θ = Ângulo da radiação eletromagnética;

β = Largura à meia altura (FWHM) do pico de DRX da amostra;

B = Largura à meia altura do pico de DRX da amostra;

b = Largura à meia altura do pico de DRX de uma amostra padrão.

3.3.2 *Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

As amostras foram submetidas a Espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, na faixa de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} , por meio do método de preparo de pastilhas de KBr. O equipamento utilizado para tal análise foi o espectrômetro IV do fabricante Shimadzu, modelo IRPrestige-21, localizado no laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Sergipe, *Campus São Cristóvão*.

3.3.3 *Adsorção de N_2 a 77 K*

As amostras calcinadas a 900 °C foram submetidas a técnica de adsorção de nitrogênio gasoso a 77 K para a determinação da área superficial específica pelo método BET. As amostras foram submetidas a degaseificação a 300°C por 1 hora e em seguida uma isoterma com sete pontos de adsorção foi obtida em equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA 1200e, localizado no Laboratório Multiusuário I da Universidade Federal de Sergipe, *campus São Cristóvão*.

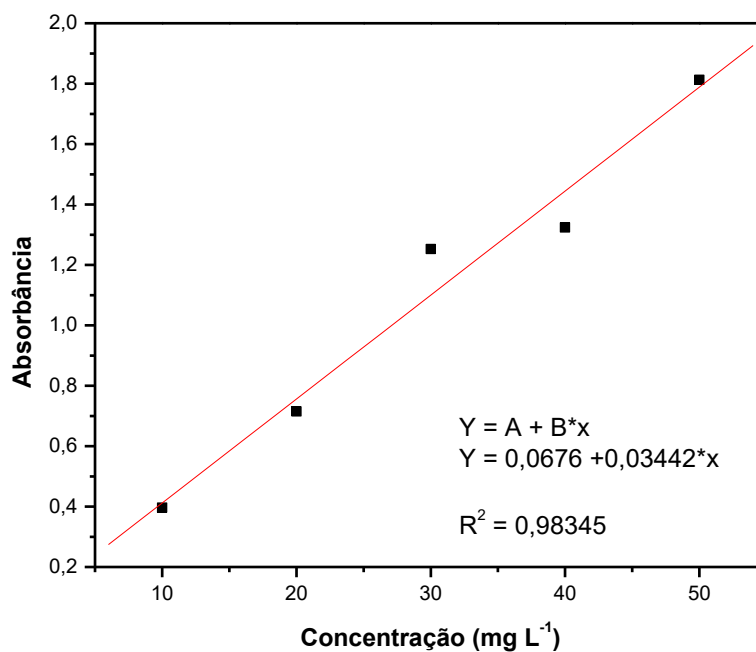
3.4 **Estudos de Adsorção do Corante Vermelho Congo**

3.4.1 *Preparo da solução e determinação do espectro de absorção*

Para os ensaios de adsorção foram preparados 3 litros de uma solução aquosa do corante vermelho Congo com concentração de 30 mg L^{-1} , que foi analisada em espectrofotômetro de absorção na região do UV-Vis da Shimadzu UV-1800, utilizando cubetas de quartzo de 3,5 mL, com caminho óptico de 1,0 cm, localizado no laboratório Multiusuário II da Universidade Federal de Sergipe, *Campus São Cristóvão*. A varredura foi aplicada no intervalo de comprimento de onda entre 200 e 700 nm. O espectro de adsorção revelou que o comprimento de onda máximo de absorção é em 498 nm, confirmado na literatura [103].

A curva de calibração (Figura 3) foi obtida a partir de soluções do corante vermelho Congo com concentrações de 10 mg L⁻¹, 20 mg L⁻¹, 30 mg L⁻¹, 40 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹. Estas soluções foram preparadas em duplicata.

Figura 3 - Curva de calibração para soluções do vermelho Congo.



A partir dos valores médios das absorbâncias obtidas por Uv-Vis em 498 nm para cada concentração foi determinado o erro padrão e o desvio padrão, como mostra a Tabela 3 e construiu-se a curva de calibração, Figura 3.

Tabela 3 -Valores médios de absorbâncias, erro e desvio padrão.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbâncias	Erro padrão	Desvio Padrão
10	0,3965	0,01	0,02
20	0,715	0,02	0,03
30	1,2525	0,19	0,28
40	1,324	0,01	0,01
50	1,813	0,13	0,18

Com a construção da curva de calibração e o uso da equação da reta, foi possível determinar que a real concentração do corante vermelho Congo na solução estoque é de 34 mg L⁻¹, sendo, portanto, este valor descrito no trabalho.

3.4.2 *Ensaio de adsorção para remoção do corante Vermelho Congo*

Após a obtenção do espectro de absorção do corante e da curva analítica foram realizados estudos para avaliar a remoção do corante. Para isto, foram considerados: os efeitos do tempo de contato usando os diferentes adsorventes na remoção do corante, a influência da massa do adsorvente na remoção do corante e o estudo do efeito da remoção do corante em diferentes concentrações. Além destes estudos, foi investigada a fotodegradação do corante sem a presença do adsorvente.

Estes experimentos foram conduzidos com 150 mL da solução do corante que foi submetido à agitação magnética à temperatura ambiente. Nos tempos de 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos foram retiradas alíquotas dos sobrenadantes que foram filtradas e analisadas por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis nas mesmas condições utilizadas na solução de referência. Nos estudos de adsorção, o pH da solução do corante foi medido no início e ao

término do ensaio, sendo mantido constante em pH = 5, este é o pH natural da solução de referência. Durante os ensaios de adsorção, a perovskita utilizada foi previamente seca a 60 °C por 30 minutos. Para o estudo da massa foi utilizado o adsorvente LaMnO₃ calcinado 900 °C (LM9-C) com quantidades de 50 mg, 75 mg e 100 mg. Para o estudo da concentração também foi usado o adsorvente LaMnO₃ calcinado 900 °C (LM9-C) e soluções a 10 mg L⁻¹, 34 mg L⁻¹ e 51 mg L⁻¹ do corante vermelho Congo (as concentrações foram confirmadas na curva analítica). Para o estudo da adsorção do corante vermelho Congo usando os diferentes materiais preparados (LM9-C, LN9-C, L5C5M9-C e L5C5N9-C) foi utilizado a massa de 100 mg e os ensaios foram conduzidos em duplicata, sendo o erro médio do experimento de 5%.

Os valores da eficiência de adsorção (E%) e da quantidade de corante adsorvido (qe) em miligramas por grama do adsorvente foram calculados com base na equação 4 e 5 [104], respectivamente.

$$E\% = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$qe = \frac{V (C_0 - C)}{m} \quad (5)$$

Onde:

C₀ é a concentração inicial da solução, em mg L⁻¹;

C é a concentração da solução no tempo t, em mg L⁻¹;

V é o volume da solução, em L;

m é a massa do adsorvente, em g.

Os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PPO) e de pseudo segunda ordem (PSO) são modelos clássicos e foram utilizados para o estudo cinético de adsorção, como mostram as equações 6 e 7, respectivamente [77].

$$q_{(t)} = q_e [1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (6)$$

$$\frac{t}{q(t)} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (7)$$

Onde:

$q(t)$ é a quantidade de soluto adsorvido;

q_e é a quantidade de soluto adsorvido em equilíbrio;

t é o tempo;

k_1 é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem;

k_2 é a constante de velocidade de pseudo segunda ordem.

3.4.3 Estudos de recuperação e re-uso dos materiais

Após os ensaios de adsorção, os materiais retidos nos papéis de filtro foram secos em estufa a 80 °C por 1 hora e parte destes foi submetido à análise por difração de raios X e FTIR e outra parte foi calcinada a 900 °C por 2 horas para avaliar o re-uso do material. Este material calcinado também foi submetido à análise por FTIR.

Para os testes de re-uso das perovskitas foram utilizados os materiais calcinados após a adsorção e a mesma proporção massa de perovskita/volume de solução a 34 mg L⁻¹ conforme descrito anteriormente, porém com redução proporcional da massa da perovskita e volume da solução. Os ensaios foram conduzidos de forma similar ao descrito anteriormente, exceto que a solução foi analisada no espectrofotômetro apenas no tempo máximo de análise (150 minutos).

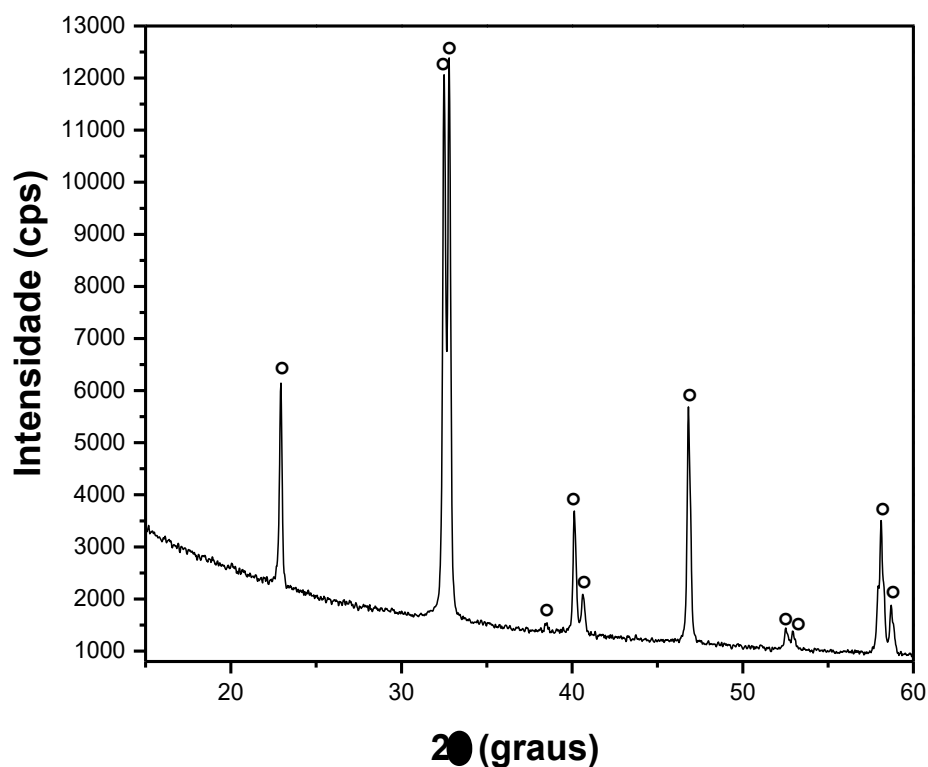
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Estrutural e Textural

A difração de raios X é uma técnica importante na análise estrutural de materiais, pois permitiu verificar as fases cristalinas presentes nos materiais e também a determinação do tamanho do cristalito. As Figuras de 4 a 7 mostram os padrões de difração de raios X para os materiais sintetizados e calcinados a 900 °C.

A Figura 4 mostra o padrão de difração de raios X para o material LM9-C. A formação da fase perovskita para a amostra LM9-C foi confirmada ao comparar o seu padrão de difração ao padrão JCPDS nº 32-0485, correspondente a formação de uma estrutura LaMnO_3 hexagonal.

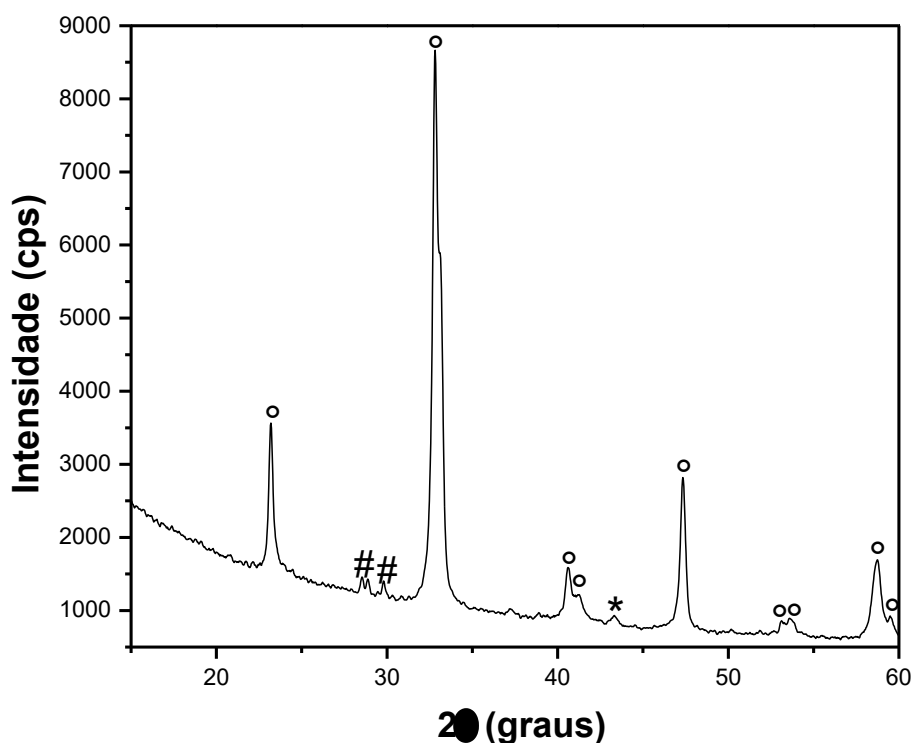
Figura 4 - Padrão de difração de raios X do material LM9-C. LaMnO_3 (°).



O material LM9-C apresentou vários picos referentes a fase perovskita LaMnO_3 , sendo o mais intenso com 2θ em $32,70^\circ$ (104) e os demais picos de menores intensidades de 2θ em $22,93^\circ$ (102); $32,49^\circ$ (110); $38,46^\circ$ (113); $40,17^\circ$ (202); $40,63^\circ$ (006); $46,81^\circ$ (204); $52,56^\circ$ (212); $53,01^\circ$ (116); $58,12^\circ$ (301) e $58,70^\circ$ (117). A fase LaMnO_3 é a única fase presente na amostra.

O padrão de difração mostrado na Figura 5 foi obtido para o material LN9-C e é possível afirmar ao compará-lo ao padrão JCPDS nº 33-0711 que se obteve o material LaNiO_3 com geometria romboédrica.

Figura 5 - Padrão de difração de raios X do material LN9-C. LaNiO_3 (°), NiO (*) e La_2O_3 (#).



O material LN9-C apresentou um pico mais intenso de 2θ em $32,82^\circ$ (110) e além deste, outros picos, menos intensos, podem ser observados, que correspondem a 2θ em $23,19^\circ$ (101); $40,69^\circ$ (021); $41,13^\circ$ (003); $47,34^\circ$ (202); $53,18^\circ$ (211); $53,64^\circ$ (113); $58,72^\circ$ (122) e $59,51^\circ$ (104), indicando a formação do material LaNiO_3 .

Apesar de no padrão de difração haver vários picos que indicam a formação da fase desejada, o material apresentou também algumas fases secundárias, tais como: 2θ em $43,35^\circ$, que de acordo com a carta JCPDS nº 44-1159 é referente ao óxido de níquel (NiO) com geometria romboédrica, enquanto os picos 2θ em $28,55^\circ$ e $29,76^\circ$, de acordo com a carta JCPDS nº 83-1355 apresentam geometria hexagonal para o óxido de lantânio (La_2O_3).

Segundo a literatura [50], três picos são característicos da perovskita LaNiO_3 com valores de 2θ em $32,82^\circ$, $47,34^\circ$ e $58,72^\circ$ e isto foi confirmado ao obter o padrão de difração do mesmo material.

Os resultados indicam que a perovskita com manganês no sítio B apresenta uma única fase, enquanto o material contendo níquel teve fases secundárias, além de mostrarem picos relativos a estrutura perovskita menos intensos. Ou seja, o método de síntese foi mais eficiente para obter o material à base de manganês.

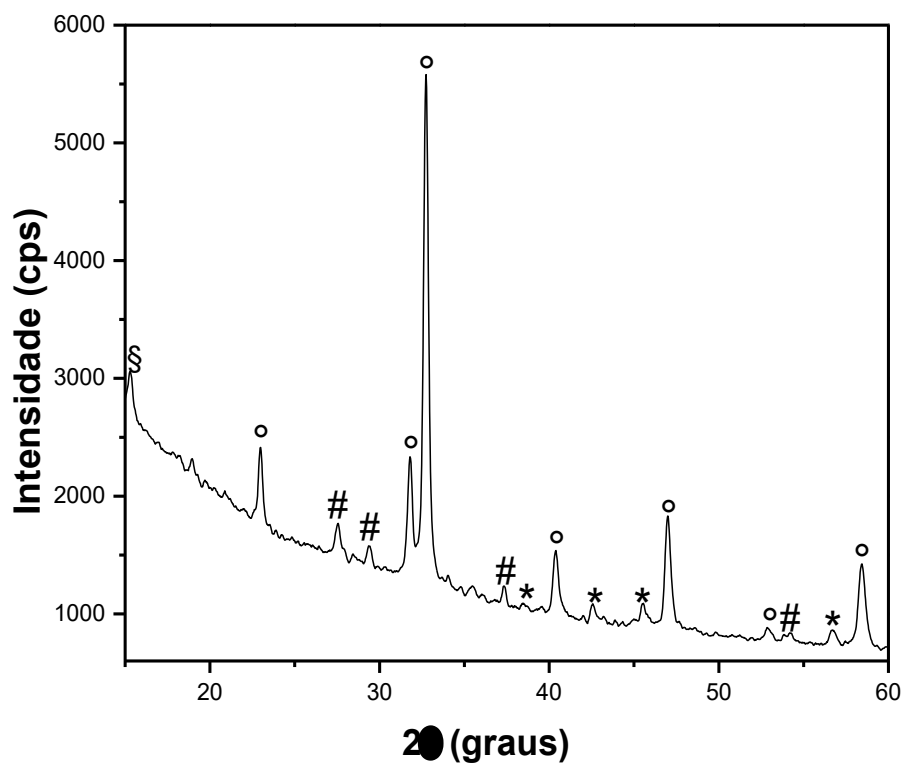
O íon Mn^{2+} pode ter se coordenado melhor do que o íon Ni^{2+} com as bases de Lewis da proteína, pois os grupos carboxílicos e aminos do colágeno, que possuem átomos compactos e pouco polarizáveis são bases duras. O íon Mn^{2+} é um ácido mais duro que o íon Ni^{2+} , interagindo melhor com os átomos doadores de elétrons do colágeno [56].

Porém, as perovskitas com o íon de manganês tiveram estruturas mais distorcidas que os materiais com o íon de níquel, visto que a estrutura hexagonal é mais distorcida que a estrutura romboédrica, comparadas com a geometria cúbica ideal da perovskita. Esta diferença pode ser explicada pela diferença do tamanho dos íons, Mn^{3+} é maior que Ni^{3+} e pelo efeito Jahn Teller, que provoca distorções nas estruturas cristalinas, alterando o comprimento da ligação B-O, consequentemente distorcendo o octaedro BO_6 . Além disto, a estrutura hexagonal pode também ser consequência deste efeito, compostos de LnMnO_3 pode adotar uma estrutura hexagonal se o raio iônico de Ln diminuir [39, 105].

O padrão de difração de raios X do material L5C5M9-C é mostrado na Figura 6. Os resultados confirmam a presença da perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ao comparar com o padrão JCPDS nº 32-0485.

Figura 6 - Padrão de difração de raios X do material L5C5M9-C.

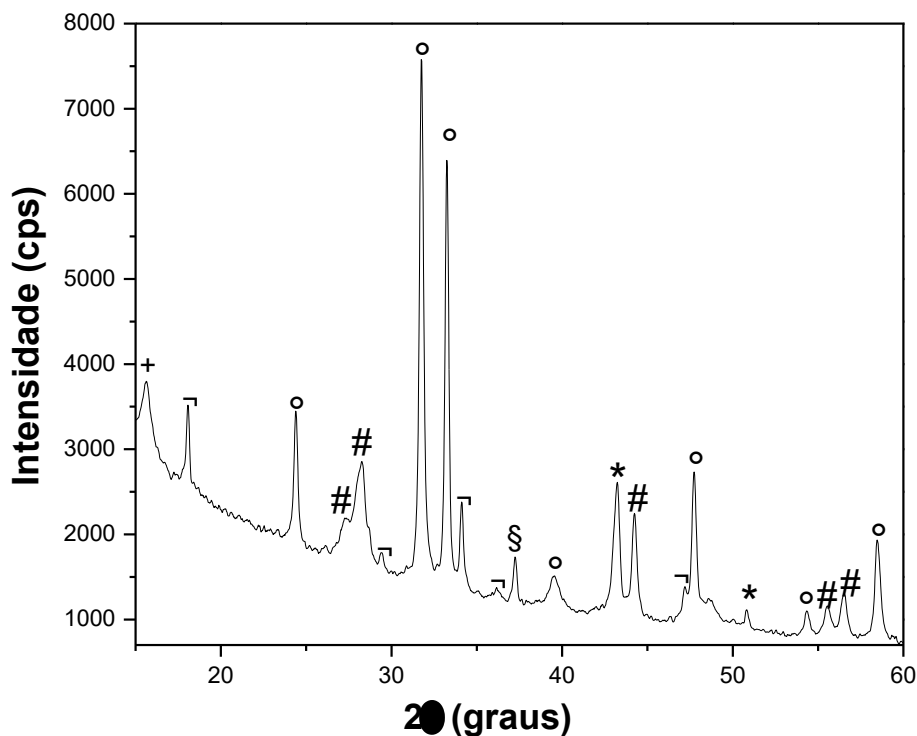
$\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ (°), Mn_2O_3 (*), La_2O_3 (#) e $\text{LaO}(\text{OH})$ (§).



Para o material L5C5M9-C, o pico de maior intensidade mostrou um valor de 2θ em $32,74^\circ$ (104) e picos de menores intensidades também foram observados, de 2θ em $22,98^\circ$ (102); $31,79^\circ$ (110); $40,43^\circ$ (202); $46,99^\circ$ (204); $52,86^\circ$ (116); $58,46^\circ$ (301), indicando a formação da estrutura perovskita hexagonal. Porém, também houve a formação de fases secundárias identificadas pelos picos com 2θ em $38,58^\circ$; $42,49^\circ$; $45,53^\circ$ e $56,87^\circ$ que mostram a presença de óxido de manganês (Mn_2O_3) cúbico, conforme a carta JCPDS nº 41-1442, além da formação de óxido de lantânio (La_2O_3) hexagonal de 2θ em $27,51^\circ$; $29,39^\circ$; $37,39^\circ$ e $54,13^\circ$ de acordo com a carta JCPDS nº 83-1355° e em $2\theta = 15,29^\circ$ indica a formação de um pico referente a oxihidróxido de lantânio monoclínico ($\text{LaO}(\text{OH})$), segundo o padrão ICSD 60675.

O padrão de difração de raios X da Figura 7, obtido para a amostra L5C5N9-C, confirma a formação de $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ ao comparar com o padrão de difração de raios X da carta nº JCPDS 33-0711, com geometria romboédrica.

Figura 7 - Padrão de difração de raios X do material L5C5N9-C. $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ (\circ), NiO (*), La_2O_3 (#), CaO (§), NiO(OH) (\neg) e LaO(OH) (+).



Para o material L5C5N9-C foi obtido o padrão de difração de raios X que apresenta pico de maior intensidade de 2θ em $31,77^\circ$ (110) e outros picos também podem ser observados de 2θ em $24,38^\circ$ (101); $33,24^\circ$ (012); $39,54^\circ$ (021); $47,69^\circ$ (202); $54,32^\circ$ (113); e $58,54^\circ$ (300), que confirmam a formação do óxido tipo perovsquita.

O padrão de difração de raios X também mostrou picos de baixa intensidade correspondentes a fases secundárias com valores de 2θ em $27,33^\circ$; $28,26^\circ$; $44,25^\circ$; $55,55^\circ$ e $56,46^\circ$ referentes ao óxido de lantânio (La_2O_3) hexagonal, de acordo com a carta JCPDS nº 83-1355. Além do La_2O_3 , o óxido de cálcio (CaO) cúbico também se apresentou no material, identificado ao comparar com a carta JCPDS nº 37-1497 em $2\theta = 37,21^\circ$.

Houve ainda a presença de picos identificados como óxido de níquel (NiO) de 2θ em $43,17^\circ$ e $50,78^\circ$, de acordo com a carta JCPDS nº 44-1159 com a geometria romboédrica e um único pico em $2\theta = 15,63^\circ$, característico do oxihidróxido de lantânio ($\text{LaO}(\text{OH})$) monoclínico, segundo o padrão ICSD 60675

e oxihidróxido de níquel III ($\text{NiO}(\text{OH})$) monoclínico, de acordo com o padrão ICSD 165961 de 2θ em $18,07^\circ$; $29,41^\circ$; $34,11^\circ$; $36,16^\circ$ e $47,19^\circ$.

Alguns picos de menores intensidades correspondentes a perovsquita foram deslocados para altos ângulos, esta alteração pode ter sido ocasionada pela substituição parcial. O íon Ca^{2+} (99,0 pm) tem raio iônico menor que o íon metálico La^{3+} (103,2 pm), logo os materiais dopados $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$ e $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ apresentam os raios iônicos médios dos sítios A menores que os raios iônicos dos sítios A para os materiais LaMnO_3 e LaNiO_3 , que estão sem dopagem. Essa diminuição do raio provocou alterações nos ângulos dos octaedros formados pelos íons dos metais presentes no sítio B e o ânion de oxigênio, diminuindo o volume de rede e aumentando os ângulos de difração, além de haver diminuição da intensidade dos picos referentes a perovsquita, conforme relatado na literatura [61]. Apesar do material estar dopado, a estrutura perovsquita foi mantida conforme nas perovsquitas puras.

Os padrões de difração de raios X correspondentes aos materiais LN9-C e L5C5N9-C mostram picos de baixa intensidade com valores de 2θ em $43,35^\circ$ e $43,17^\circ$, respectivamente, que segundo a carta JCPDS nº 44-1159 refere-se a formação do óxido de níquel (NiO). Isto significa que pequenos cristais deste óxido foram formados juntamente com a perovsquita, conforme relatado na literatura [40].

Segundo a literatura, é característico das estruturas romboédricas apresentarem picos mais intensos muito próximos (como se estivessem divididos), enquanto que os picos das estruturas ortorrômbricas não apresentam este aspecto (são simples), por exemplo. Esta evidência pode ser justificada pelo fato da estrutura não ter apresentado uma simetria [106]. Esta característica foi notada nos materiais LM9-C, L5C5M9-C, que são hexagonais e no material L5C5N9-C, que é romboédrico, porém esta característica não foi observada para o material LN9-C que também apresenta perovsquita romboédrica.

Na literatura é relatada a produção do material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ e segundo os autores, a dopagem provoca um desbalanceio de cargas do níquel em Ni^{2+} e Ni^{3+} , conseqüentemente há a formação de vacâncias de oxigênio e a produção de fases secundárias ou uma mistura de estados de oxidação na perovsquita, compensada pela não estequiometria do oxigênio. A formação de fases

secundárias observadas nas amostras deste trabalho pode ter tal explicação [107].

Na Tabela 4 são mostrados os tamanhos médios dos cristalitos (D) (calculado a partir da equação 2).

Tabela 4 - Tamanho médio dos cristalitos (D) dos materiais.

Material	D (nm)
LM9-C	43
L5C5M9-C	11
LN9-C	15
L5C5N9-C	16

Os tamanhos médios dos cristalitos das perovsquitas sintetizadas pelo método proteico modificado foram comparados aos tamanhos dos cristalitos encontrados na literatura. Segundo a literatura, a perovsquta LaNiO_3 sintetizada pelo método proteico modificado, utilizando a gelatina como agente quelante, tem o cristalito com tamanho médio de 16 nm [102], estando muito próximo do valor encontrado para o material sintetizado neste trabalho, utilizando colágeno como agente quelante, que foi 15 nm e 16 nm para o material dopado.

Enquanto o tamanho do cristalito da perovsquta LaNiO_3 está coerente com a literatura, o cristalito LaMnO_3 possui um tamanho elevado de 43 nm, enquanto a literatura relata o cristalino de 28 nm [108]. O material relatado foi sintetizado pelo método sol gel e calcinado a 650 °C. Mesmo se tratando de métodos de síntese diferentes, esta diferença é muito elevada, provavelmente por diferenças de síntese, calcinação e operação [108], enquanto o material dopado com manganês no sítio B apresentou cristalito com tamanho de 11 nm.

Segundo a literatura, de modo geral, o tamanho médio dos cristalitos das perovsquitas está no intervalo entre 14 nm e 40 nm [102], sendo assim há uma coerência entre os resultados.

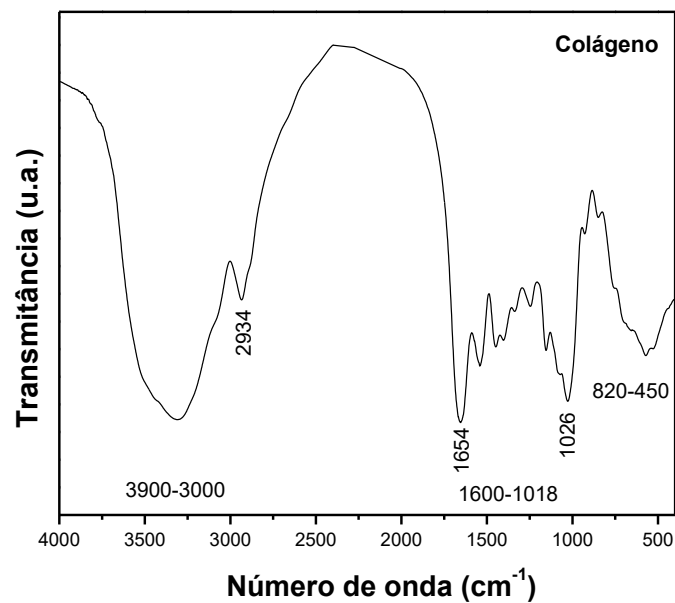
Todos os materiais tiveram a fase perovsquta dominante, porém tanto os materiais puros quanto os materiais dopados, a fase perovsquta foi maior para os materiais à base de manganês, confirmando que realmente as perovsquitas com o íon manganês no sítio B se formaram melhor.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada em Fourier (FTIR) permitiu identificar os grupos presentes nas amostras investigadas. Os espectros FTIR das amostras estão apresentados nas Figuras de 8 a 10 e os respectivos resultados nas Tabelas 5 e 6.

Na Figura 8 pode ser visualizado o espectro da região do infravermelho do colágeno. Sendo o colágeno uma proteína, ele é constituído por aminoácidos, tendo um grupo carboxila e um grupo amino ligados ao mesmo átomo de carbono [55]. Uma banda larga na região $3900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ é observada no espectro, referente aos modos vibracionais de estiramentos assimétricos da ligação O-H proveniente da água e dos grupos OH do colágeno, além de estiramento N-H de aminas secundárias [52]. Em aproximadamente 1654 cm^{-1} e 2934 cm^{-1} aparecem uma banda referente a dobramento N-H primário e outra banda referente a estiramento que indica a presença de grupo carboxílico, respectivamente [109].

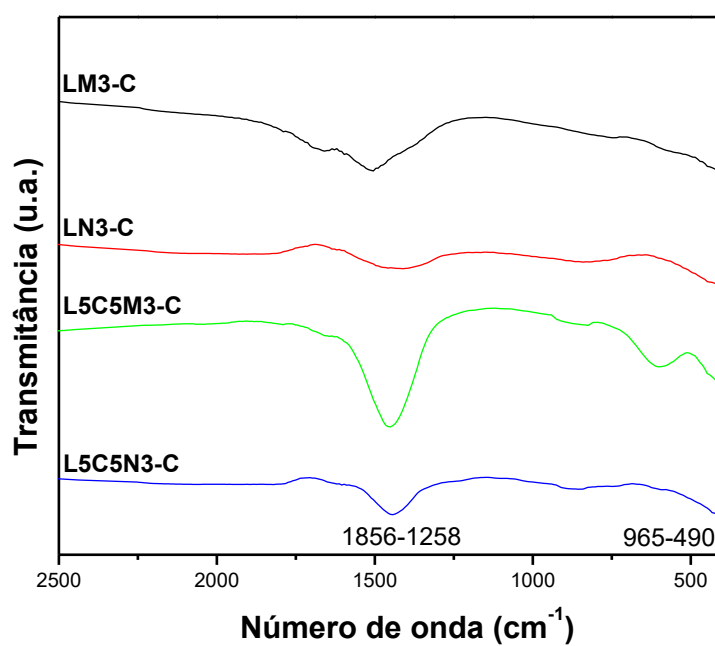
Além das bandas identificadas como estiramento de ligações N-H, outras bandas aparecem no espectro característico de proteínas. Na faixa de 1600 cm^{-1} a 1018 cm^{-1} são característicos estiramentos dos grupos carboxílicos, estiramento da ligação C-N e dobramento N-H primário do colágeno. Além disto, na faixa de 820 cm^{-1} a 450 cm^{-1} ocorre uma vibração de dobramento N-H fora do plano de aminas primárias e secundárias [109].

Figura 8 - Espectro FTIR do colágeno puro.



Na Figura 9 são apresentados os espectros na região do infravermelho de todos os materiais tratados termicamente a 350 °C e a Tabela 5 mostra as atribuições das bandas.

Figura 9 - Espectros de FTIR para as amostras tratadas a 350 °C.



A Tabela 5 mostra as atribuições encontradas nos espectros dos materiais tratados termicamente a 350 °C.

Os picos nos comprimentos de onda em 1654 cm^{-1} e em 2934 cm^{-1} referentes ao dobramento N-H primário e ao grupo carboxílico, respectivamente, presentes no espectro do colágeno desapareceram com a pré calcinação dos materiais, evidenciando a decomposição térmica [110].

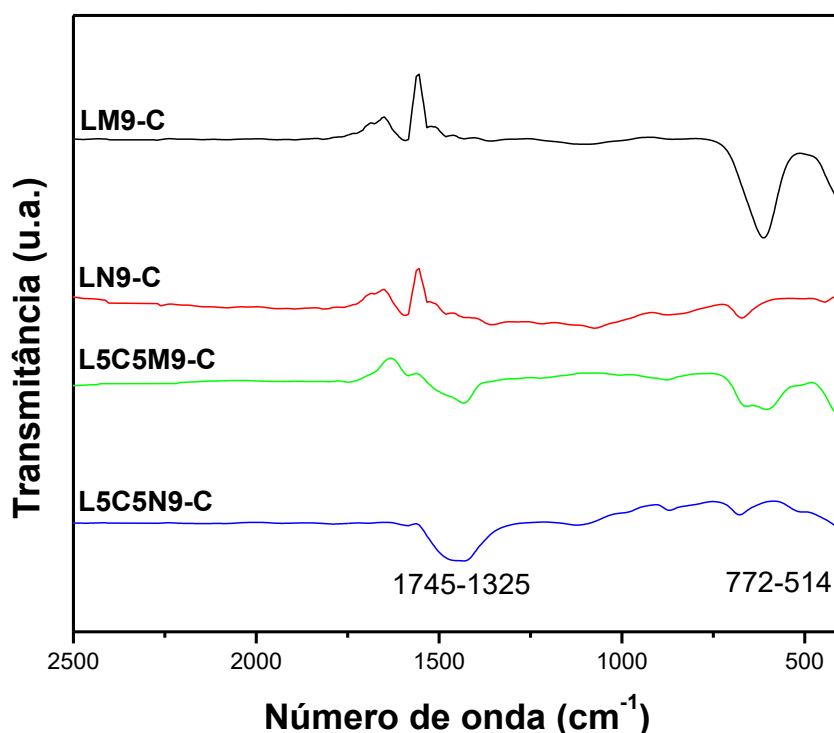
As bandas características no intervalo de 1600-1018 cm^{-1} do colágeno, referentes a modos vibracionais dos grupos carboxílicos, C-N e N-H, estão menores nos materiais tratados termicamente, pois estes grupos provenientes do colágeno provavelmente estão coordenados aos cátions, entre 1856-1258 cm^{-1} [111]. No intervalo de 965-490 cm^{-1} , referente ao estiramento M-O, os metais presentes estão coordenados com os oxigênios dos grupos carboxílicos da proteína, com exceção dos materiais LM3-C e L5C5N3-C [111].

Tabela 5 - Atribuições feitas aos espectros de infravermelho dos materiais tratados termicamente a 350 °C.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições	Material
1856-1258	Coordenação do Metal com grupos carboxílicos do colágeno	LM3-C; LN3-C; L5C5M3-C; L5C5N3-C
965-490	Ligação M-O	LN3-C; L5C5M3-C

Na Figura 10 são apresentados os espectros na região do infravermelho de todos os materiais calcinados a 900 °C e a Tabela 6 mostra as atribuições das bandas.

Figura 10 - Espectros de FTIR para as amostras calcinadas a 900 °C.



Ao observar os espectros de FTIR para os materiais tratados termicamente e calcinados, nota-se que os estiramentos são os esperados, pois as bandas referentes ao estiramento da ligação metal-oxigênio tornaram-se mais intensas nos materiais calcinados, indicando que houve a formação de óxidos [112].

Na Tabela 6 estão as atribuições encontradas nos espectros dos materiais calcinados a 900 °C. De forma muito discreta aparecem bandas correspondentes ao estiramento assimétrico de grupos carbonatos [113]. No intervalo de 772-514 cm^{-1} , as vibrações estão mais evidentes nos espectros, indicando a formação de um óxido através da ligação M-O [114].

Tabela 6 - Atribuições feitas aos espectros de infravermelho dos materiais calcinados a 900 °C.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Material
1745-1325	Estiramento assimétrico do carbonato	LM9-C; LN9-C; L5C5M9-C; L5C5N9-C
772-514	Ligação M-O	LM9-C; LN9-C; L5C5M9-C; L5C5N9-C

A banda de estiramento da ligação metal-oxigênio, referente à fase óxido, torna-se mais evidente nos materiais à base de manganês, isto é, estas regiões são mais intensas para os materiais com o manganês ocupando o sítio B, conforme observado na literatura [115]. Os espectros FTIR mostram bandas mais nitidas da ligação metal-oxigênio para os materiais contendo manganês do que para os materiais contendo níquel.

Pearson designou os íons metálicos como ácidos e bases duros e moles. Bases e ácidos duros são menores e menos polarizáveis que os ácidos e bases moles. Os ácidos duros são os cátions que possuem cargas positivas elevadas ou aqueles em que os elétrons d estão relativamente indisponíveis para a ligação π , ao contrário dos ácidos moles [116]. Há ainda os ácidos suaves, cujos elétrons d ou orbitais estão prontamente disponíveis para ligação π , são os neutros ou com carga +1 e cátions +2 [116]. O íon Mn^{2+} é um ácido duro, pouco polarizável e o cátion Ni^{2+} é um ácido intermediário, capaz de reagir com bases duras e moles. O íon Mn^{2+} se coordena melhor com os grupos aminos e carboxílicos do colágeno, que são átomos duros e poucos polarizáveis, ou seja, são bases duras, por isso os espectros de FTIR se mostraram mais intensos para os materiais à base de manganês, conforme observado na literatura [116].

As diferenças na estrutura dos materiais discutidas até o momento podem ser entendidas também através das mudanças nas propriedades texturais, como a área superficial dos materiais.

As perovskitas são materiais cujas áreas superficiais são comumente pequenas devido a serem submetidas a elevadas temperaturas de calcinação ao serem produzidas [36]. A temperatura de calcinação tem grande influência

nas características texturais dos materiais, pois o aumento da temperatura de calcinação provoca a agregação das partículas, que diminui a sua porosidade e consequentemente a área superficial [117-118]. A área superficial específica dos materiais calcinados a 900 °C foram determinadas por meio de adsorção de Nitrogênio gasoso a 77 K e aplicando-se o método BET. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Área superficial específica (ASE) dos materiais calcinados.

Amostra	ASE (m²g⁻¹)
LM9-C	27
LN9-C	31
L5C5M9-C	35
L5C5N9-C	37

A Tabela 7 mostra os valores das áreas superficiais de todos os materiais calcinados. Os valores obtidos para os materiais sem dopagem estão dentro do esperado, havendo aumento das áreas superficiais específicas a medida que o tamanho do cristalito diminui [119]. Já para as amostras dopadas, o material à base de níquel teve sua área superficial um pouco maior apesar de seu cristalito ser maior que o cristalito do material à base de manganês. O material L5C5N9-C foi o que apresentou mais fases secundárias que podem ter sido provocadas pelo desbalanceio das cargas, modificando sua estrutura e consequentemente aumentando a área superficial [42].

Os valores das áreas superficiais das amostras LM9-C e L5C5M9-C foram 27 m²g⁻¹ e 35 m²g⁻¹, respectivamente. Segundo a literatura, a perovskita LaMnO₃ sintetizada pelo método sol gel apresenta uma área superficial de 15,4 m²g⁻¹ [120], sendo um indicativo que o método de síntese proteico modificado eleva a área superficial, característica importante à um adsorvente.

Os materiais à base de níquel tiveram áreas superficiais de 31 m²g⁻¹ e 37 m²g⁻¹ para LN9-C e L5C5N9-C, respectivamente e a literatura mostra uma área superficial para a perovskita LaNiO₃ relativamente menor, 6,1 m²g⁻¹, sintetizada pelo método sol gel [121].

Segundo a literatura, as áreas superficiais das perovskitas são aumentadas, entre 42 e 59 m²g⁻¹, se sintetizadas na presença de aminoácidos, que atuam como agentes quelantes [36].

Portanto, as perovskitas sintetizadas pelo método proteico modificado utilizando colágeno como agente quelante tiveram áreas superficiais consideravelmente maiores que os valores encontrados na literatura.

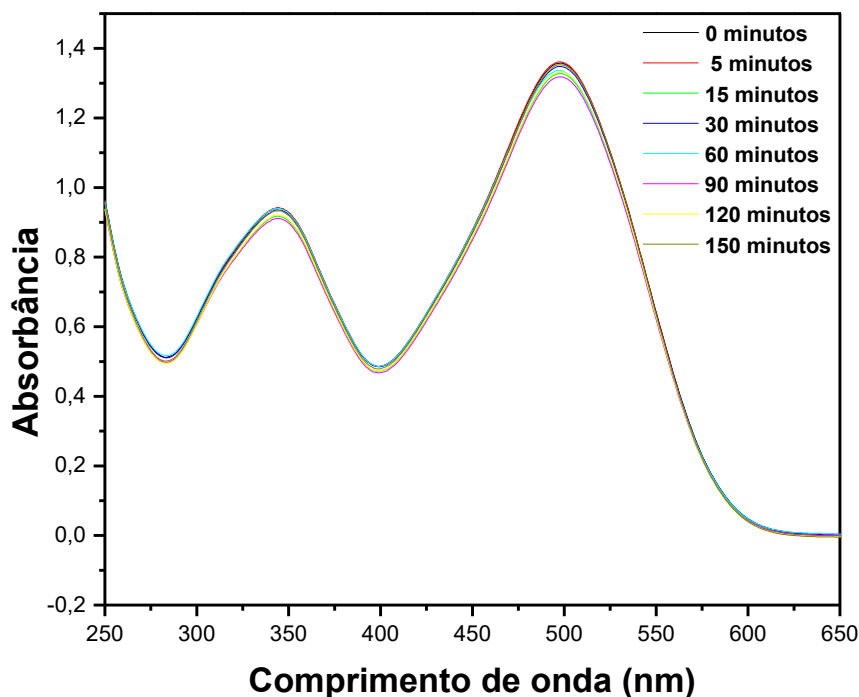
4.2. Estudos de adsorção do corante vermelho Congo

4.2.1. Estudo da fotodegradação do corante vermelho Congo

A fotodegradação consiste na degradação de moléculas orgânicas na água por ação da radiação solar e também pela respiração de seres vivos, assim ocorre, por exemplo, a decomposição da matéria orgânica por ação de microorganismos [122]. No contexto de estudos da remoção de corantes em meio aquoso, este estudo avalia a possibilidade de degradação do corante sob ação da luz visível.

A Figura 11 mostra os espectros UV-Vis da solução do corante vermelho Congo em diferentes tempos de agitação. Os resultados indicam que o corante vermelho Congo não sofre fotodegradação durante o intervalo de tempo estudado. É possível verificar que não houve diminuição das absorbâncias das bandas principais, nem deslocamento destas bandas no estudo de fotodegradação, logo a concentração do corante não diminuiu com a exposição à luz visível.

Figura 11 - Espectros UV-Vis da solução do corante em diferentes tempos.



A Figura 11 mostra que o corante vermelho Congo não foi degradado no tempo de estudo, sendo um indicativo que este corante é de difícil degradação, exigindo métodos cada vez mais eficazes na sua remoção de águas residuais, por exemplo [96].

4.2.2. Estudo do efeito da massa do adsorvente e da concentração do corante

Para o estudo da remoção do corante vermelho Congo foram investigados os efeitos da massa do adsorvente e da concentração do corante, sendo escolhido o material LM9-C por ser o único material sintetizado que não apresentou fases secundárias.

As Figuras de 12 a 15 mostram que em todos os sistemas, tanto no estudo da massa do adsorvente como no estudo da concentração do corante, a remoção do corante do meio ocorreu rapidamente nos primeiros 5 minutos, havendo pouca alteração depois deste tempo, indicando que o equilíbrio foi atingido. Principalmente no estudo da massa é característico a dessorção (no

tempo de 150 minutos), que é o processo em que moléculas do adsorvato são removidas do adsorvente [74].

No estudo da massa foi verificada a influência da massa na eficiência de adsorção ($E\%$), calculada como base na equação 4, e na quantidade do corante adsorvido em miligramas por grama de adsorvente (q_e), calculada com base na equação 5. O estudo foi conduzido considerando que a massa de adsorvente é muito importante na quantidade de poluente removido do meio e o estudo da massa indica o quanto o material e a sua quantidade é viável para o processo de adsorção [123]. As Figuras 12 e 13 mostram os resultados deste estudo da massa.

Figura 12 - Eficiência (%) de remoção do corante vermelho Congo utilizando diferentes massas da perovsquita LM9-C.

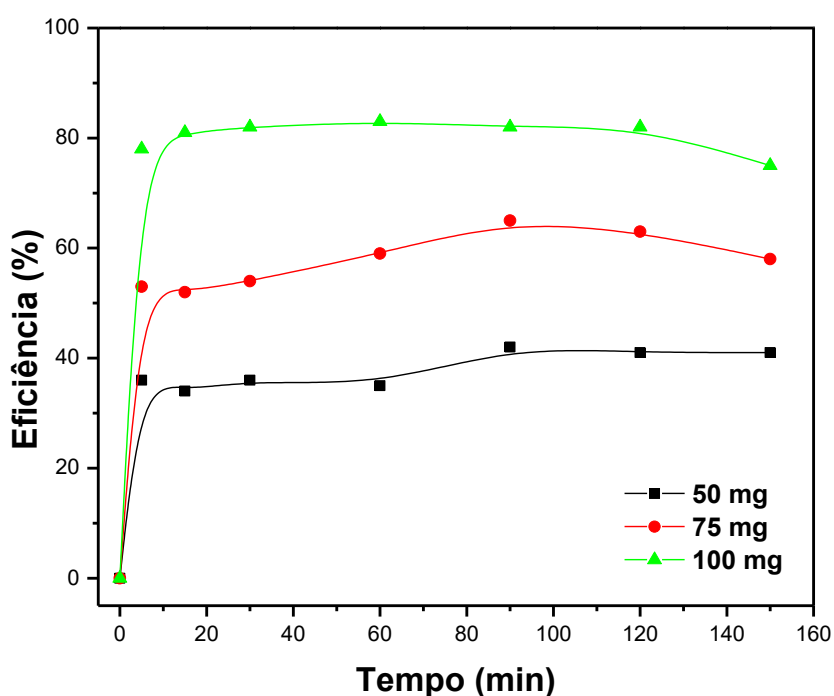
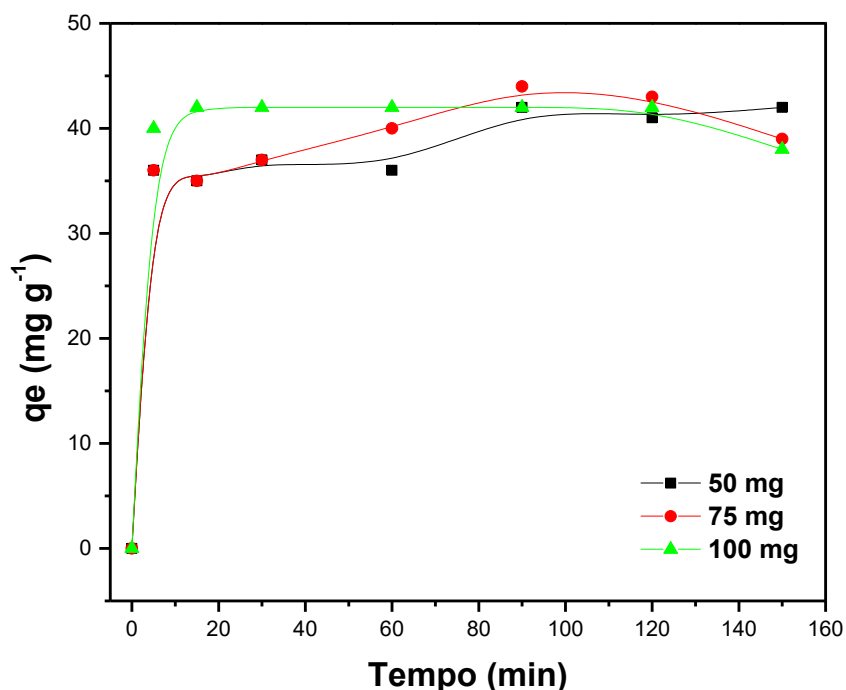


Figura 13 – Quantidade de corante vermelho Congo adsorvido (q_e) utilizando diferentes massas da perovsquita LM9-C.



O aumento da massa do adsorvente promoveu uma maior eficiência de remoção de corante, como mostra a Figura 12. No tempo máximo de 150 minutos, a eficiência de adsorção foi de 41% para o sistema com 50 mg de adsorvente, para o sistema contendo 75 mg de perovsquita a eficiência de adsorção foi 58% e no sistema com 100 mg, a eficiência de adsorção foi de 75%. Porém, as quantidades de corante adsorvido foram de 42 mg g⁻¹, 39 mg g⁻¹ e 38 mg g⁻¹ para os sistemas com 50 mg, 75 mg e 100 mg de adsorvente, respectivamente. Apesar da quantidade de corante adsorvido ter sido maior para o sistema com menor quantidade de perovsquita, sua eficiência foi menor.

Uma maior quantidade de adsorvente possui mais sítios ativos e consequentemente espera-se uma maior eficiência de adsorção, como ocorreu com o sistema com maior quantidade de adsorvente. Porém, o sistema com menor massa apresentou maior quantidade de corante adsorvido por grama de LM9-C, indicando que apesar de menos sítios ativos, eles foram mais preenchidos do que para o sistema com maior massa. Logo, o sistema com menor quantidade de adsorvente possui mais adsorvato interagindo com a perovsquita [85, 124].

Em geral, a atividade adsortiva ocorre rapidamente nos primeiros dez minutos, devido a maior interação entre o adsorvente e o adsorvato, pois os sítios estão mais disponíveis, porém a atividade ainda continua de forma lenta após os minutos iniciais [123].

Para o estudo do efeito da concentração do corante vermelho Congo utilizou-se 100 mg de LM9-C e solução de corante vermelho Congo nas concentrações 10 mg L⁻¹, 34 mg L⁻¹ e 51 mg L⁻¹. As Figuras 14 e 15 mostram as eficiências de adsorção e as quantidades de corante adsorvido em miligramas por grama nas três concentrações. Em todos os ensaios, a adsorção ocorreu praticamente em sua totalidade nos 10 minutos iniciais, porém nota-se que no sistema com concentração de 10 mg L⁻¹ de corante não houve variação na eficiência e na quantidade de corante adsorvido devido, provavelmente, a sua baixa concentração. Por ser o sistema com menor concentração de corante, 10 mg L⁻¹, há uma menor concentração de espécies do corante a interagir com a mesma quantidade de sítio ativos presentes nos demais sistemas, ou seja, para este sistema há proporcionalmente uma maior quantidade de sítios ativos para a quantidade de espécies do corante a ser adsorvidas no sólido, facilitando a rápida remoção, quase na sua totalidade [125].

Figura 14 - Eficiência (%) de remoção do corante vermelho Congo utilizando diferentes concentrações do corante vermelho Congo.

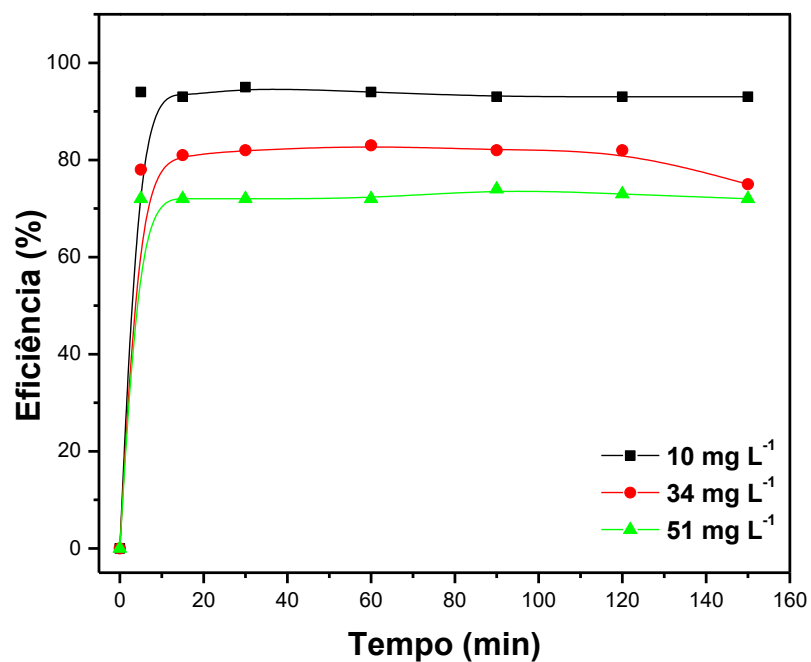
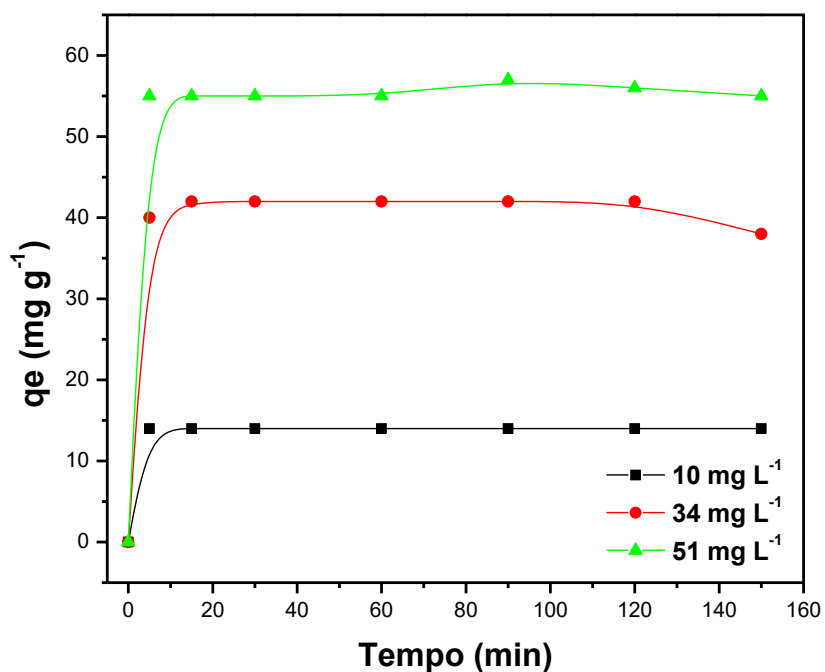


Figura 15 – Quantidade de corante vermelho Congo adsorvido (q_e) utilizando diferentes concentrações do corante vermelho Congo.



A Figura 14 mostra os resultados da eficiência de adsorção (%). No tempo máximo de 150 minutos, as eficiências de adsorção foram de 93%, 75% e 72% para os sistemas contendo corante vermelho Congo nas concentrações 10 mg L⁻¹, 34 mg L⁻¹ e 51 mg L⁻¹, respectivamente. E as quantidades de corante adsorvido foram 14 mg g⁻¹ para 10 mg L⁻¹, 38 mg g⁻¹ para 34 mg L⁻¹ e 55 mg g⁻¹ para 51 mg L⁻¹. Estes dados indicam que a medida que a concentração do corante aumenta, diminui a eficiência de adsorção e aumenta a quantidade de corante adsorvido por unidade de massa.

A quantidade de corante adsorvido em miligramas por grama de adsorvente foi maior ao aumentar a concentração inicial do corante, aumentando consequentemente a quantidade da moléculas/íons que interagem com os sítios ativos do adsorvente. Portanto, houve mais adsorvato disponível para o adsorvente no sistema com maior concentração do corante, porém a quantidade de sítios ativos de LM9-C é a mesma em todos os sistemas, por isso que a medida que a concentração aumentou, diminuiu a eficiência de adsorção do corante [126-127].

4.2.3. Estudo do tempo de agitação na adsorção do corante vermelho Congo usando diferentes perovskitas

As amostras calcinadas foram aplicadas em ensaios de adsorção com o objetivo de verificar as capacidades de adsorver o corante vermelho Congo do meio aquoso.

Foi realizado o estudo da eficiência de adsorção e a quantidade do corante adsorvido. A eficiência se torna maior à medida que há transferência de massa de solução do corante para o adsorvente, diminuindo a sua concentração [124].

A adsorção do corante é influenciada pelo íon que ocupa o sítio B, visto que os íons no sítio A estabilizam os múltiplos estados de oxidação que os cátions do sítio B podem adotar devido ao controle de valência e das vacâncias [101].

Além da eficiência, analisou-se também a capacidade de adsorção em que foi possível calcular a quantidade de corante adsorvido em miligramas por grama de adsorvente [104].

As Figuras 16 e 17 mostram as eficiências e as capacidades de adsorção da perovsquita LM9-C e LN9-C, respectivamente.

Figura 16 - Eficiência (%) de adsorção (a) e quantidade do corante adsorvido (b) usando a amostra LM9-C.

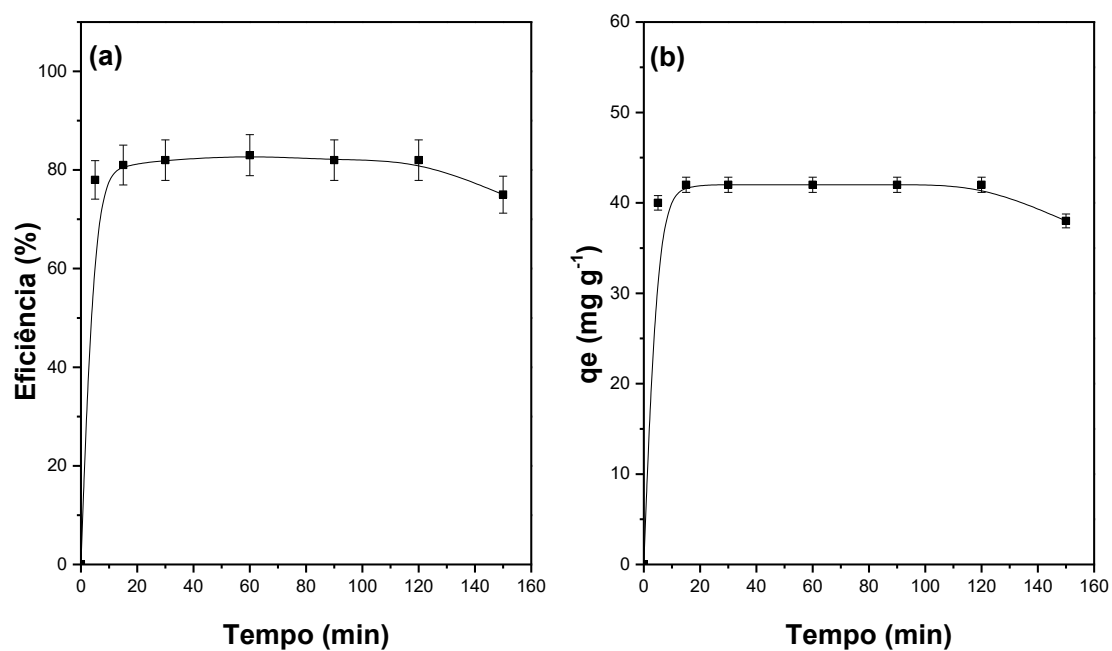
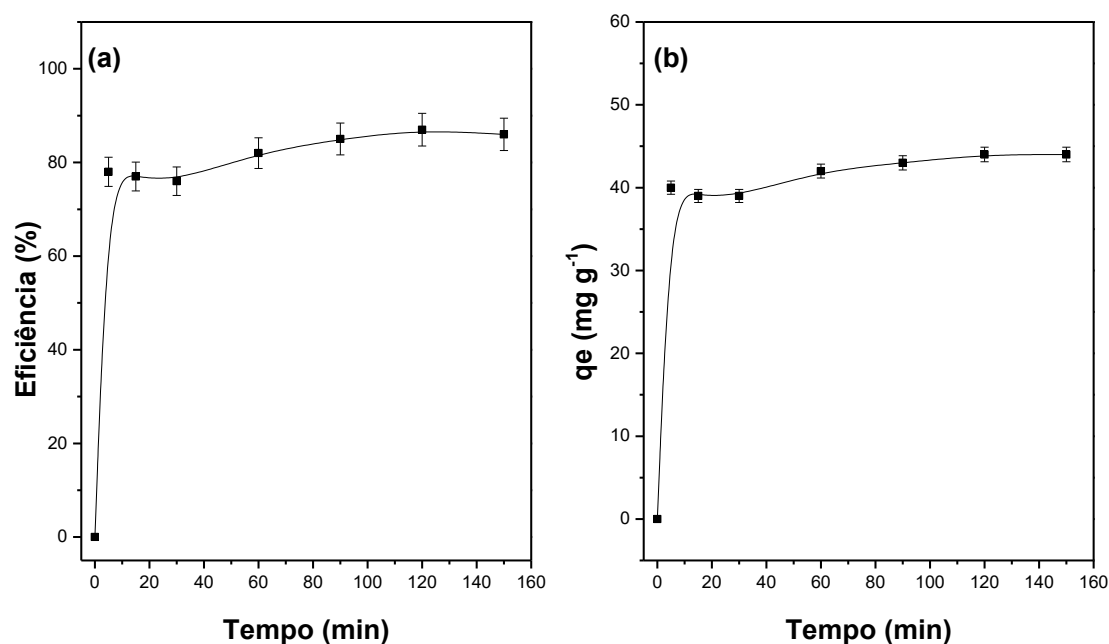


Figura 17- Eficiência (%) de adsorção (a) e quantidade do corante adsorvido (b) usando a amostra LN9-C.



As Figuras 16 e 17 mostram as eficiências (%) e as quantidades de corante adsorvido (mg g^{-1}) dos materiais LM9-C e LN9-C, respectivamente. As eficiências foram de 75% e 86% para os materiais LM9-C e LN9-C, respectivamente e as capacidades de adsorção foram de 38 mg g^{-1} para LM9-C e 44 mg g^{-1} para LN9-C, isto significa que a perovsquita com o níquel no sítio B teve melhor capacidade de adsorção.

Por se coordenar melhor com o oxigênio e por apresentar menos fases secundárias, esperava-se que o material tendo o manganês na estrutura apresentasse melhor adsorção [124]. A maior eficiência e capacidade de adsorção do material à base de níquel está relacionada com o tamanho do cristalito e da área superficial, pois o cristalito do material LN9-C é 15 nm e sua área superficial $31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ enquanto que o tamanho do cristalito para o material LM9-C é 43 nm e área superficial $27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [128]. Este resultado é coerente, pois é de se esperar que uma alta área superficial aumente a capacidade de adsorção do material [83].

As Figuras 18 e 19 mostram as eficiências e as quantidades de corante adsorvido na perovsquita por mg g^{-1} dos materiais L5C5M9-C e L5C5N9-C, onde o sítio A está ocupado por cátions de lantânio e cálcio. As eficiências foram de 91% e 94% para os materiais L5C5M9-C e L5C5N9-C, respectivamente e a

capacidade de adsorção foi 47 mg g^{-1} para L5C5M9-C e 48 mg g^{-1} para L5C5N9-C. Nota-se que estes materiais apresentaram o mesmo comportamento que as amostras anteriores, isto é, as perovskitas constituídas de níquel tiveram melhores resultados.

Figura 18 - Eficiência (%) de adsorção (a) e quantidade do corante adsorvido (b) usando a amostra L5C5M9-C.

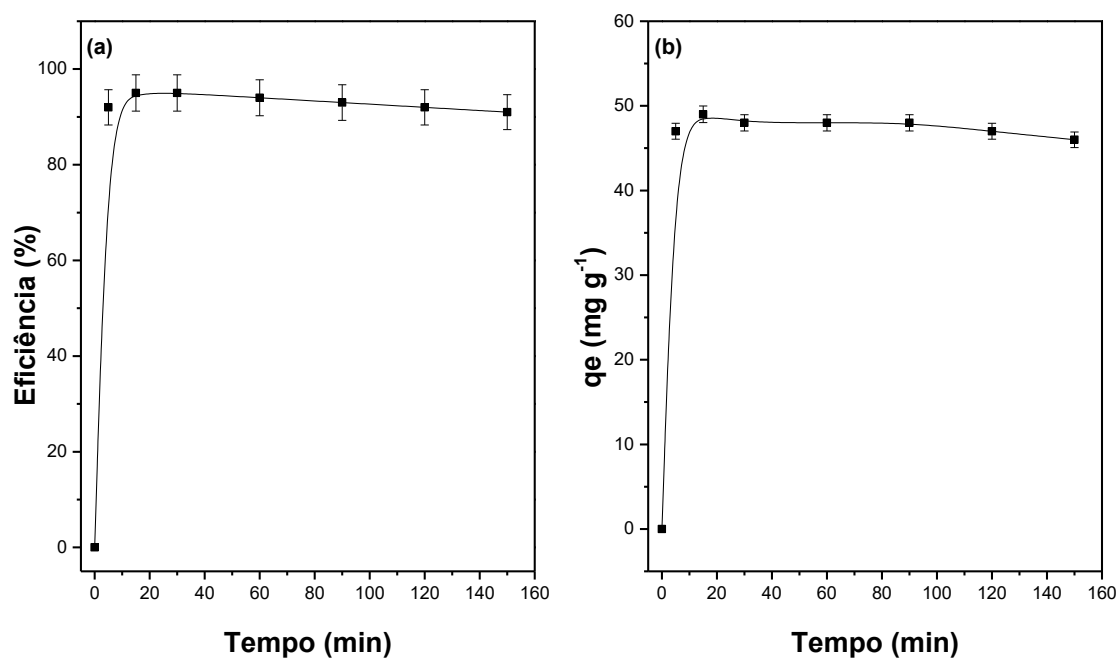
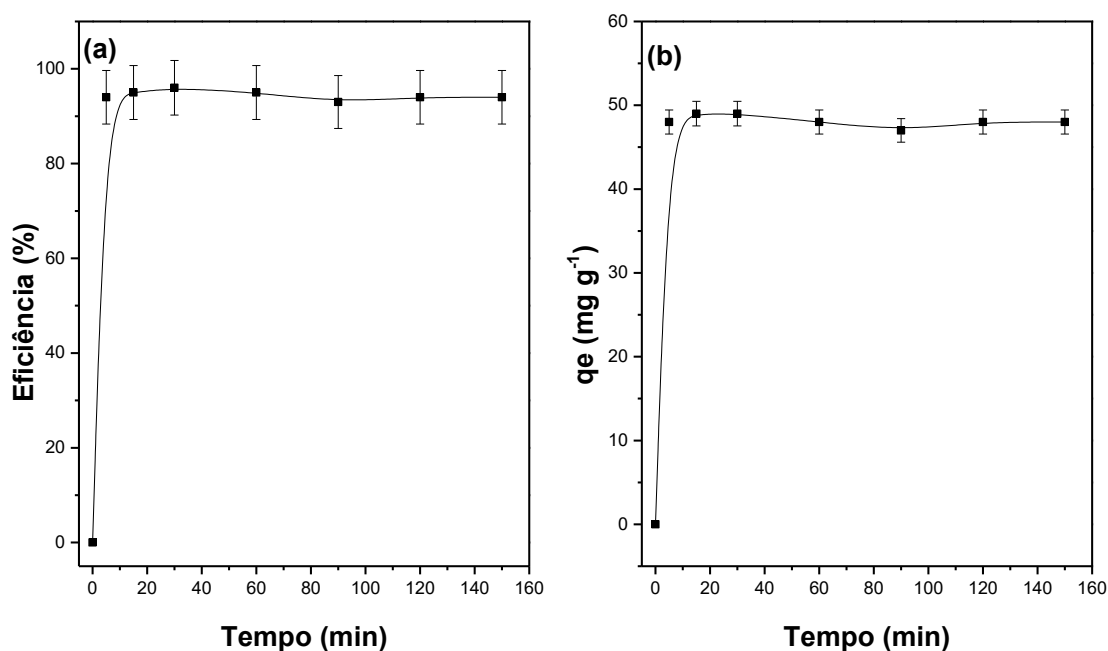


Figura 19 - Eficiência (%) de adsorção (a) e quantidade do corante adsorvido (b) usando a amostra L5C5N9-C.



Novamente, nota-se que o material à base de níquel, mesmo dopado, teve maior eficiência e quantidade de corante adsorvido que o material dopado à base de manganês. O material L5C5M9-C possui cristalito de 11 nm e a área superficial de $35 \text{ mg}^2 \text{ g}^{-1}$ enquanto L5C5N9-C possui cristalito de 16 nm e área superficial de $37 \text{ mg}^2 \text{ g}^{-1}$. Mesmo o cristalito do material L5C5N9-C ser maior que o cristalito da amostra L5C5M9-C, sua área superficial é ligeiramente maior. Estas pequenas diferenças dos tamanhos dos cristalitos como das eficiências de adsorção e das quantidades de corante adsorvido podem ser atribuídas ao erro experimental de 5% ou a presença de fases secundárias.

Portanto, nota-se que áreas superficiais maiores otimizam a adsorção, pois permitem que o adsorvente acumule maiores quantidades de poluentes, neste caso, de moléculas do corante [70, 89].

As diferenças mais evidentes são entre os materiais sem dopagem e os substituídos parcialmente, cuja as eficiências foram de 75% e 91% para LM9-C e L5C5M9-C, respectivamente e 86% e 94% para LN9-C e L5C5N9-C, respectivamente.

Ao substituir os íons do sítio A por outros cátions de valências mais baixas, como a substituição de La^{3+} por Ca^{2+} , forma-se vacâncias de oxigênio, que

contribuem para que os íons do adsorvato movimentem-se pela superfície do material, promovendo a interação entre as espécies [128].

O material L5C5N9-C foi o melhor adsorvente mesmo não tendo o menor cristalito, mas foi o material que apresentou maior área superficial e tal fato pode ser explicado pelo desbalanceio de cargas do íon níquel em Ni^{2+} e Ni^{3+} ao ser substituído parcialmente por Ca^{2+} . A dopagem pode promover a formação de vacâncias de oxigênio e a produção de fases secundárias ou uma mistura de estados de oxidação na perovskita, compensada pela não estequiometria do oxigênio, tornando o material poroso, característica importante para um adsorvente [129].

Analisando todos os gráficos, nota-se que a atividade dos materiais ocorreu rapidamente nos primeiros 5 minutos e observa-se que após este momento, a eficiência e a quantidade de corante adsorvido pouco se alteram, sugerindo que os sistemas entraram em equilíbrio [67].

De maneira geral, os óxidos metálicos se apresentam como eficientes adsorventes devido, dentre tantos fatores, a presença de locais de ácido-base Lewis, vacâncias de oxigênio e consequentemente defeitos estruturais [70].

4.2.4. Cinética de adsorção

O estudo cinético foi realizado para todos os materiais calcinados que foram submetidos aos ensaios de adsorção, aplicando os modelos de pseudo primeira ordem (PPO) e de pseudo segunda ordem (PSO). As Figuras 20 a 23 mostram os gráficos para estes dois modelos, além disto a Tabela 8 mostra as quantidades de corante adsorvido no equilíbrio, as constantes de velocidade e os coeficientes de correlação.

Figura 20 – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo sobre o material LM9-C, PPO = pseudo primeira ordem e PSO = pseudo segunda ordem.

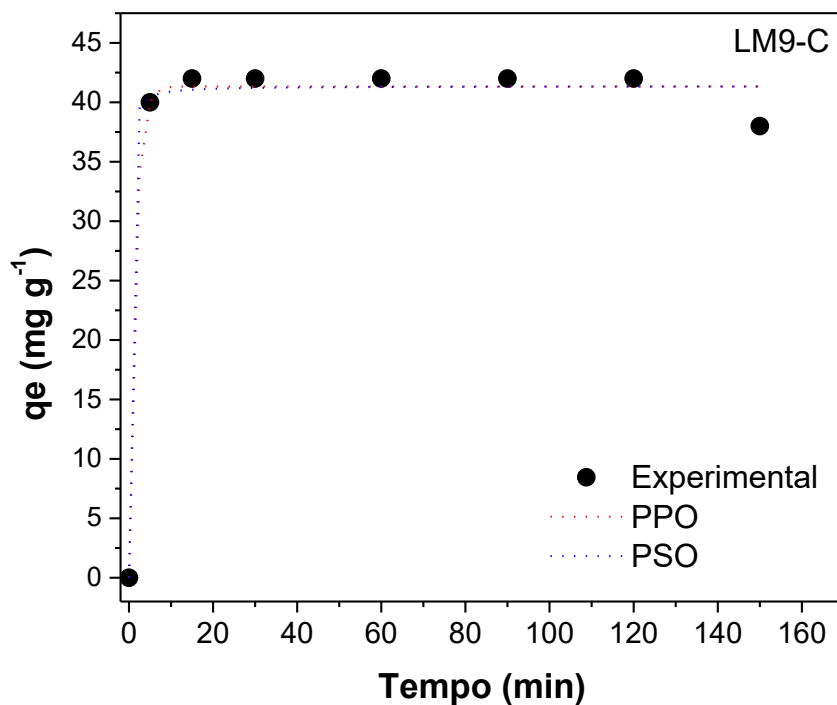


Figura 21 – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo sobre o material LN9-C, PPO = pseudo primeira ordem e PSO = pseudo segunda ordem.

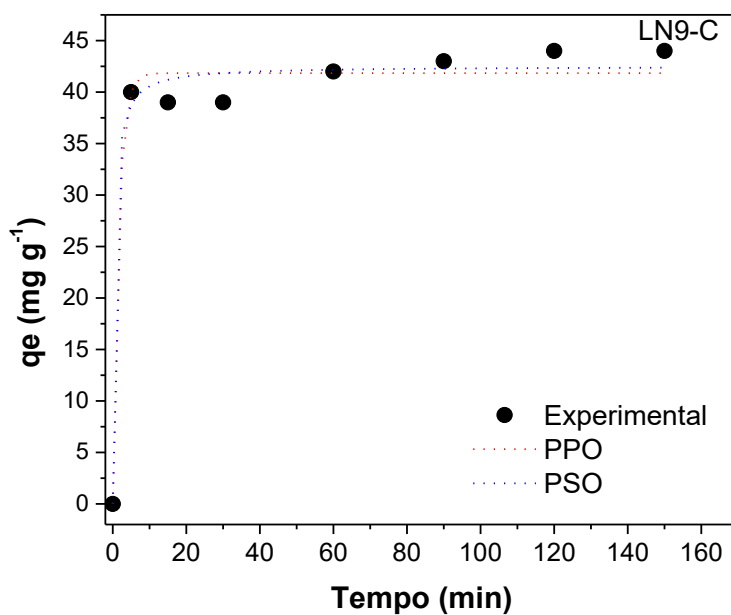


Figura 22 – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo sobre o material L5C5M9-C, PPO = pseudo primeira ordem e PSO = pseudo segunda ordem.

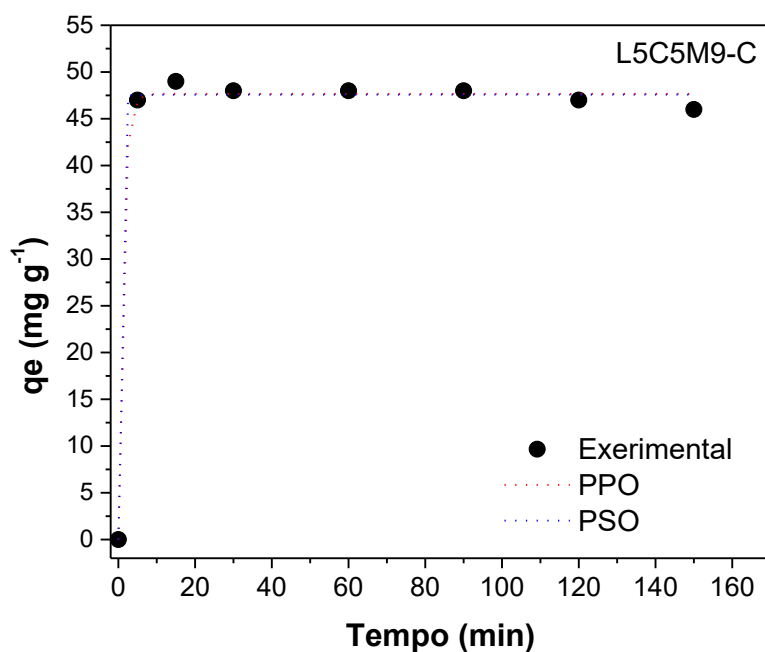
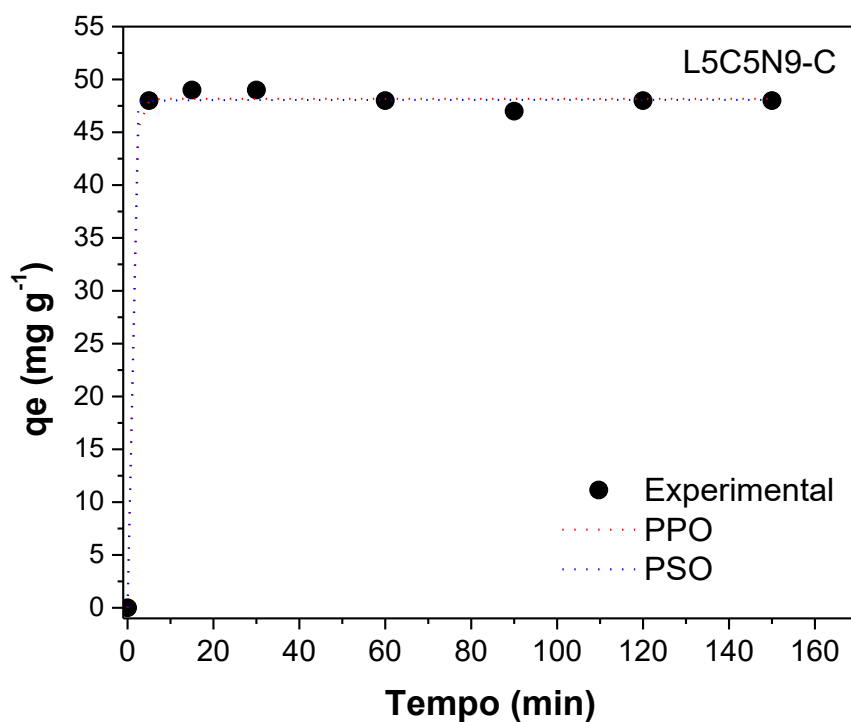


Figura 23 – Cinética de adsorção do corante vermelho Congo sobre o material L5C5N9-C, PPO = pseudo primeira ordem e PSO = pseudo segunda ordem.



Os gráficos apresentados nas figuras mostram os valores experimentais dos ensaios de adsorção e os valores encontrados pelo modelo de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem. Analisando os gráficos, nota-se que os dois modelos aplicados são coerentes com os dados experimentais, apresentando quantidades do corante adsorvido próximas, porém devido a esta semelhança, estes dados não são suficientes para apontar qual o modelo mais adequado para a avaliação da velocidade de adsorção. Neste sentido, a Tabela 8 mostra as quantidades de corante adsorvido, as constantes de velocidade e os fatores de correção dos dois modelos a fim de verificar qual o melhor modelo aplicado aos dados experimentais.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem e de pseudo segunda ordem.

Amostras	Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
LM9-C	41,33±0,61	0,69±0,24	0,99109	0,22±0,46	41,36±0,73	0,99046
LN9-C	41,84±0,86	0,62±0,25	0,98261	0,05±0,032	42,50±0,89	0,98685
L5C5M9-C	47,67±0,38	0,85±0,31	0,99731	3,69±78,09	47,58±0,46	0,99712
L5C5N9-C	48,17±0,28	1,13±0,90	0,9986	1,53±9,72	48,07±0,33	0,99853

Os dois modelos cinéticos apresentaram altos valores de coeficientes lineares, indicando a eficácia da aplicação dos modelos para os estudos dos ensaios. Para o modelo de pseudo primeira ordem, o maior fator de correlação foi para o material L5C5N9-C com $R^2 = 0,9986$ e menor $R^2 = 0,98261$ para LN9-C e para o modelo de pseudo segunda ordem o maior R^2 foi de 0,99853 para L5C5N9-C e o menor R^2 foi de 0,98685 para LN9-C. Portanto, todos os materiais tiveram ótimos coeficientes lineares para ambos os modelos, porém com exceção do material LN9-C, os demais materiais tiveram maiores coeficientes para o modelo cinético de pseudo primeira ordem, porém ao analisar as quantidades de corante adsorvido nota-se que o modelo cinético de pseudo

primeira ordem foi o melhor para todos os estudos, visto que estão mais próximos dos valores experimentais [130-131].

Além das quantidades de corante adsorvido e dos coeficientes de relação, os modelos permitiram a determinação das constantes de velocidade k_1 para pseudo primeira ordem e k_2 para pseudo segunda ordem. É possível observar que apesar do valor de R^2 e qe terem sido melhores para o modelo de primeira ordem k_2 é maior que k_1 , isto significa que a constante de velocidade é maior para o modelo cinético pseudo segunda ordem, isto é, as velocidades de reação são mais rápidas para este modelo.

Ao observar as constantes de velocidade dos dois modelos para todos os materiais, nota-se que os materiais substituídos parcialmente pelo íon Ca^{2+} tiveram maiores constantes de velocidade para ambos os modelos, sendo a constante de velocidade para L5C5N9-C a maior de todas, estando coerente, pois este material teve maior eficiência de adsorção e maior quantidade de corante adsorvido. Porém, comparando somente os materiais puros, percebe-se que somente para o modelo cinético de pseudo segunda ordem k_2 é maior para o material LN9-C, sendo o material com melhor atividade adsorviva entre os materiais puros, portanto há uma coerência, contudo o mesmo não foi observado para o modelo cinético de pseudo primeira ordem. Porém, as constantes de velocidade no primeiro modelo estão muito próximas para os materiais LM9-C e LN9-C, logo esta pequena diferença pode ser atribuída ao erro do experimento.

As constantes de velocidade para ambos os modelos, considerando o erro experimental para os materiais puros, se mostraram coerentes com os resultados experimentais, visto que, os materiais dopados apresentaram maiores constantes, principalmente o material à base de níquel, concordando que foram os melhores adsorventes e esta concordância é um indicativo que os materiais dopados tiveram melhor interação com as bases de Lewis presentes no corante [56].

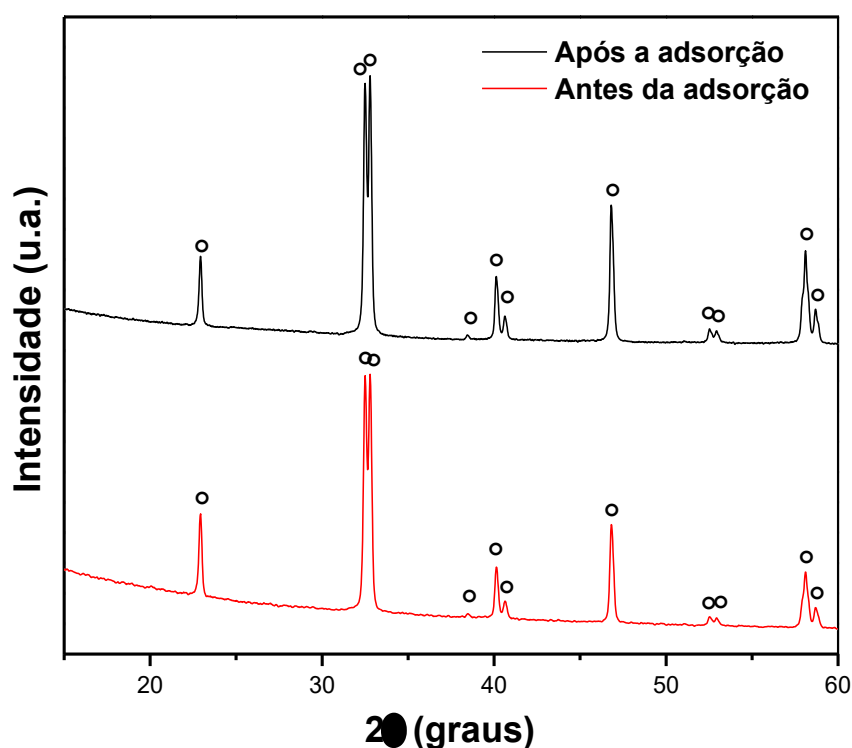
4.3. Estudo da recuperação do adsorvente

A fim de verificar a manutenção da estrutura cristalina dos materiais submetidos aos ensaios de adsorção realizou-se caracterizações por difração de raios X e espectroscopia de infravermelho. Por meio das informações obtidas, é

possível analisar se estes materiais podem ser recuperados e reutilizados como adsorventes, caso seja viável, evita-se a formação de novos resíduos e de novos custos.

O material LM9-C manteve a perovsquita LaMnO_3 com estrutura hexagonal como única fase, isto é possível afirmar, pois o padrão de difração obtido para o material é coerente com o padrão JCPDS nº 32-0485, como mostra a Figura 24.

Figura 24 - Padrão de difração de raios X do material LM9-C antes e após o ensaio de adsorção. LaMnO_3 (°)

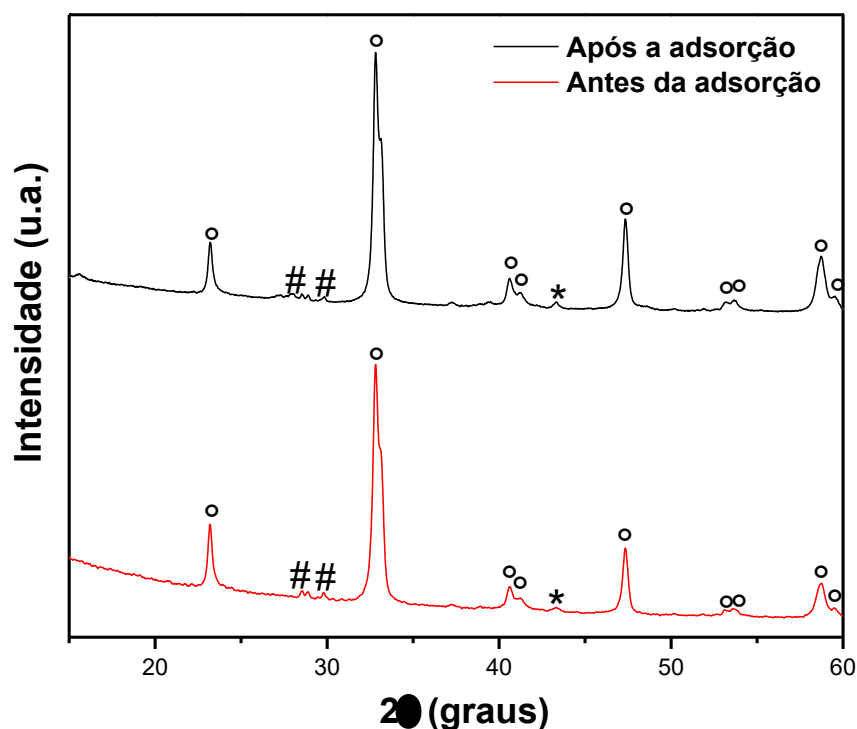


Mesmo após a o ensaio de adsorção, pode ser atestado que o material LM9-C manteve os picos da perovsquita de 2θ em 22,93° (102); 32,49° (110); 32,81° (104); 38,46° (113); 40,17° (202); 40,63° (006); 46,81° (204); 52,56° (212);

52,94° (116); 58,09° (301) e 58,70° (117), indicando que a estrutura da perovskita LaMnO_3 não foi comprometida com o ensaio de adsorção.

O padrão de difração de raios X apresentado na Figura 25 foi obtido para o material LN9-C e ao comparar com o padrão JCPDS n° 33-0711, notou-se que a perovskita LaNiO_3 com geometria romboédrica foi mantida como fase principal.

Figura 25 - Padrão de difração de raios X do material LN9-C antes e após o ensaio de adsorção. LaNiO_3 (°), NiO (*) e La_2O_3 (#)



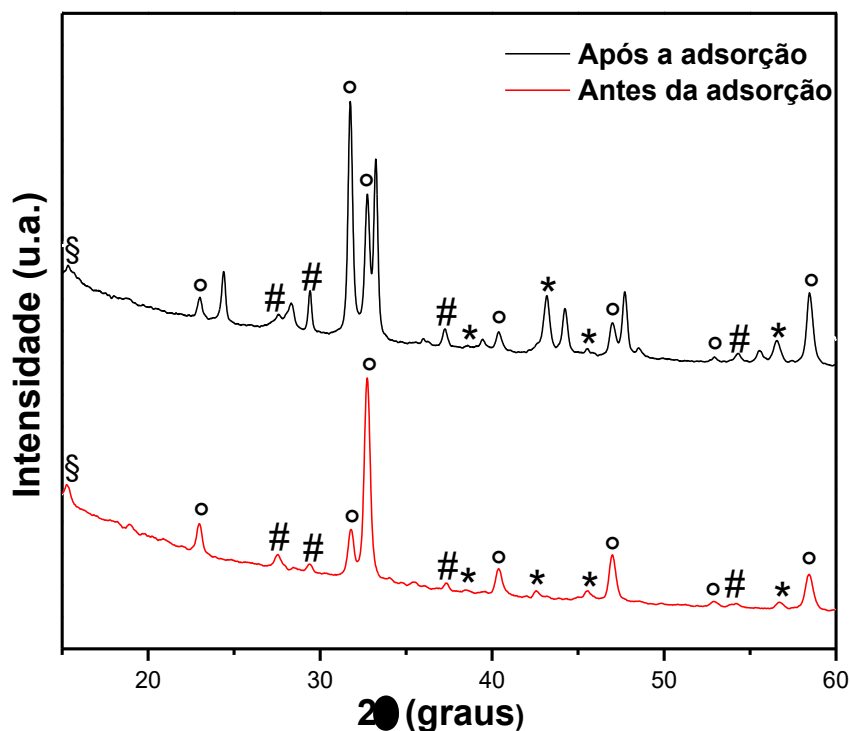
Para este material, o pico de maior intensidade de 2θ em 32,82° (110) assim como picos menos intensos de 2θ em 23,21° (101); 40,69° (021); 41,24° (003); 47,34° (202); 53,21° (211); 53,67° (113); 58,72° (122) e 59,51° (104) indicam a permanência da fase LaNiO_3 mesmo após a aplicação.

Os picos referentes as fases secundárias também permaneceram semelhantes aos picos do mesmo material antes da adsorção. Em $2\theta=43,35^\circ$, o

pico indica a presença de óxido de níquel (NiO) com geometria romboédrica de acordo com a carta JCPDS nº 44-1159, enquanto os picos de 2θ em $28,55^\circ$ e $29,82^\circ$ são referentes ao óxido de lantânio (La_2O_3) com geometria hexagonal, segundo ao padrão JCPDS nº 83-1355.

O resultado da difração de raios X do material L5C5M9-C após a adsorção é mostrado na Figura 26, confirmando a presença da perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ ao comparar com o padrão JCPDS nº 32-0485.

Figura 26 - Padrão de difração de raios X do material L5C5M9-C antes e após o ensaio de adsorção. $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$ (°), Mn_2O_3 (*), La_2O_3 (#) e $\text{LaO}(\text{OH})$ (§).



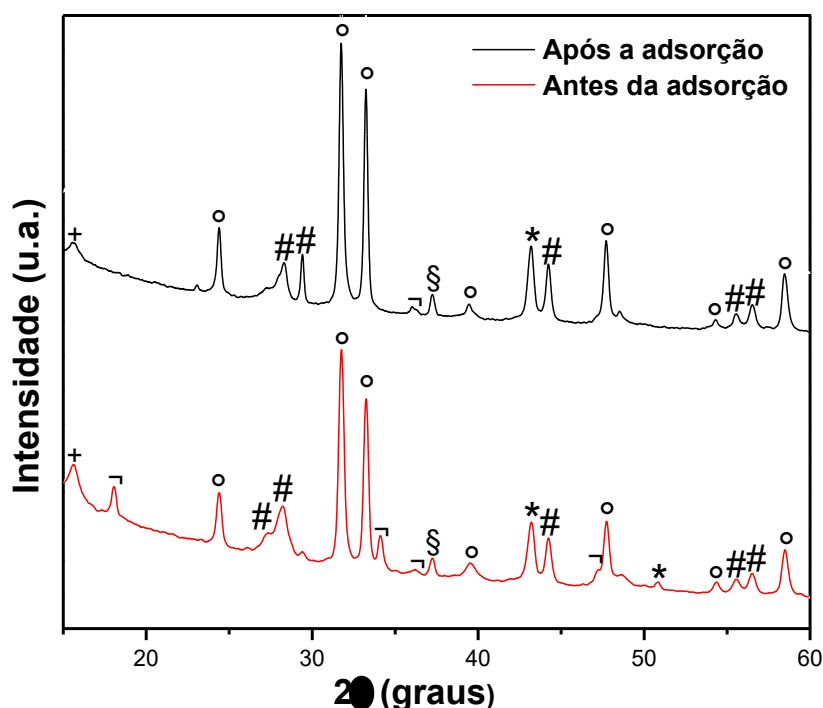
Para o material L5C5M9-C, o pico com maior intensidade mostrou um valor de 2θ em $32,74^\circ$ (104) e picos de menores intensidades também foram observados, de 2θ em $22,95^\circ$ (102); $31,79^\circ$ (110); $40,32^\circ$ (202); $46,99^\circ$ (204); $52,86^\circ$ (116); $58,46^\circ$ (301), indicando a presença de uma estrutura perovskita hexagonal.

As fases secundárias presentes no material antes da aplicação também foram mantidas em $2\theta=38,50^\circ$; $43,13^\circ$; $45,53^\circ$ e $56,51^\circ$ que mostram a presença de óxido de manganês (Mn_2O_3) com geometria cúbica, conforme a carta nº JCPDS nº 41-1442 e a presença do óxido de lantânio (La_2O_3) hexagonal de 2θ em $27,45^\circ$; $29,41^\circ$; $37,20^\circ$ e $54,28^\circ$ de acordo com a carta JCPDS nº 83-1355° e em $2\theta = 15,33^\circ$ há a presença de um pico referente ao oxihidróxido de lantânio monoclínico, segundo o padrão ICSD 60675.

Apesar de todas as fases serem mantidas após a adsorção, o material L5C5M9-C após o ensaio de adsorção apresentou alguns novos picos, provavelmente de grupos presentes no corante vermelho Congo.

No padrão de difração, Figura 27, obtido para a amostra L5C5N9-C, após a aplicação, confirma a formação de $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ ao compará-lo ao padrão JCPDS nº 33-0711, com geometria romboédrica.

Figura 27 - Padrão de difração de raios X do material L5C5N9-C antes e após o ensaio de adsorção. $La_{0,5}Ca_{0,5}NiO_3$ (°), NiO (*), La_2O_3 (#), CaO (§), NiO(OH) (⌊) e LaO(OH) (+).



O pico do padrão de difração que apresenta intensidade mais elevada é de 2θ em $31,83^\circ$ (110) e outros picos também podem ser observados de 2θ em $24,41^\circ$ (101); $33,24^\circ$ (012); $39,42^\circ$ (021); $47,76^\circ$ (202); $54,32^\circ$ (113) e $58,47^\circ$ (300), que confirmam a presença do óxido de perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_3$.

O padrão de difração mostra também picos de menores intensidades correspondentes as fases secundárias com valores de 2θ em $27,33^\circ$; $28,34^\circ$; $44,25^\circ$; $55,55^\circ$ e $56,52^\circ$ referentes ao óxido de lantânio (La_2O_3) hexagonal, de acordo com a carta JCPDS nº 83-1355. Além do La_2O_3 , o óxido de cálcio (CaO) com geometria cúbica também se apresentou no material, identificado ao comparar com a carta JCPDS nº 37-1497 em $2\theta = 37,24^\circ$. Houve a presença de um único pico identificado como óxido de níquel (NiO) de 2θ em $43,17^\circ$, de acordo com a carta JCPDS nº 44-1159 com a geometria romboédrica, um único pico em $2\theta = 14,09^\circ$, característico do oxihidróxido de lantânio ($\text{LaO}(\text{OH})$) monoclínico, segundo o padrão ICSD 60675 e oxihidróxido de níquel III ($\text{NiO}(\text{OH})$) monoclínico, de acordo com o padrão ICSD 165961 de 2θ em $35,87^\circ$.

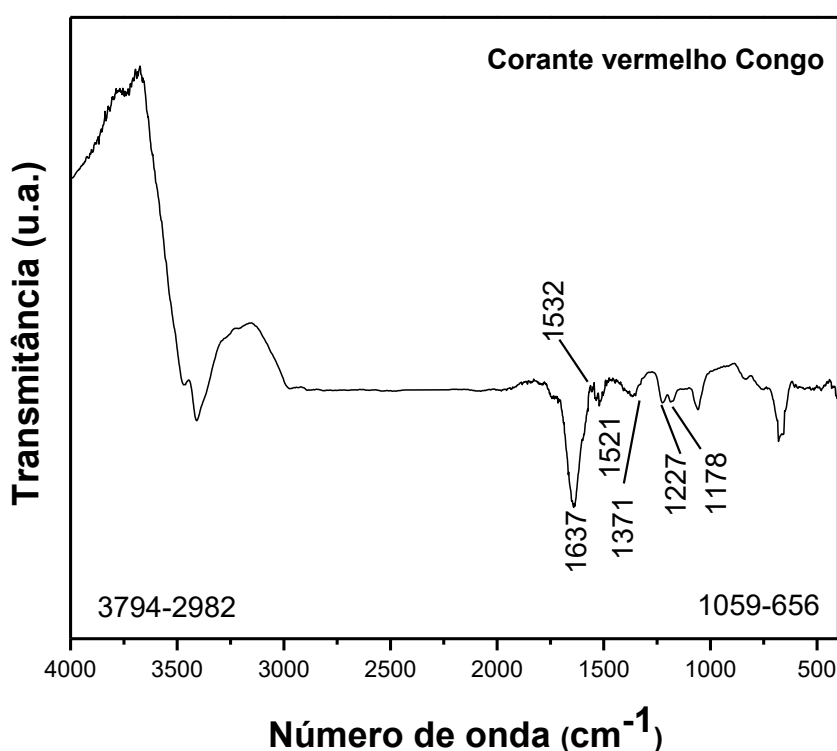
Uma característica que apareceu neste material foi a ausência de três picos de 2θ em $18,01^\circ$; $34,18^\circ$ e $47,20^\circ$ presentes antes da adsorção referente a $\text{LaO}(\text{OH})$ e 2θ em $50,87^\circ$ referente ao NiO .

Ao comparar os padrões de difração antes e após a adsorção foi constatado que alguns picos foram deslocados e que quase não houve o aparecimento de novos picos, mesmo sem a calcinação do material após os ensaios. Todos os picos correspondentes a fase perovskita foram mantidos, confirmado pela literatura que informa o quanto a perovskita possui uma estrutura estável, possibilitando a sua recuperação [70]. Vale ressaltar que todos os materiais foram secos a 80°C durante uma hora após os ensaios de adsorção.

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada em Fourier (FTIR) permitiu identificar os grupos presentes nas amostras investigadas do corante vermelho Congo e dos materiais após os ensaios de adsorção sem calcinação e calcinados. Os materiais secos em estufa após os ensaios de adsorção foram nomeados como LM9-CA, LN9-CA, L5C5M9-CA e L5C5N9-CA e os materiais calcinados após os ensaios de adsorção foram nomeados de LM9-CC, LN9-CC, L5C5M9-CC e L5C5N9-CC.

O espectro de FTIR do corante vermelho Congo, Figura 28, apresenta bandas de modos vibracionais características de grupos orgânicos. Absorções de estiramentos da ligação C=C do anel aromático foram observadas em 1637 cm^{-1} e 1532 cm^{-1} e em 1227 cm^{-1} é característico estiramento da ligação C-N. Em 1371 cm^{-1} e 1178 cm^{-1} aparecem estiramentos assimétrico e simétrico, respectivamente, referentes a ligação S=O. Além destes, as bandas que aparecem em 1059 cm^{-1} , 831 cm^{-1} , 758 cm^{-1} , 677 cm^{-1} e 656 cm^{-1} indicam estiramentos da ligação S-O. Em 1521 cm^{-1} há uma banda que indica a vibração de alongamento da ligação do grupo azo (N=N) [110-112, 115].

Figura 28 - Espectro de FTIR para o corante vermelho Congo.



As Figuras 29 e 30 mostram as bandas observadas nos espectros de FTIR para os materiais secos após a adsorção em estufa a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1 hora e para os mesmos materiais após a adsorção e calcinados por 2 horas a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e as

Tabelas 9 e 10 apresentam as atribuições das bandas para os materiais antes e após a calcinação, respectivamente.

Figura 29 - Espectros de FTIR para as amostras após a adsorção.

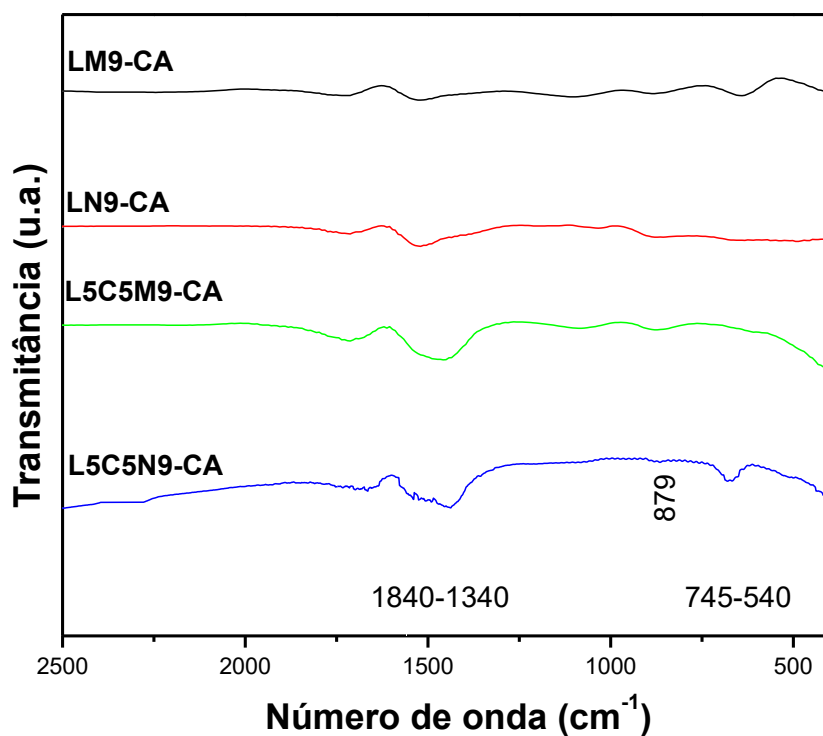


Tabela 9 - Atribuições feitas para os espectros de infravermelho dos materiais após a adsorção.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Material
1840-1340	Grupos C=C e N=N	LM9-CA; LN9-CA; L5C5M9-CA; L5C5N9-CA
879	Ligação S-O	LM9-CA; L5C5M9-CA
745-540	Ligação M-O	LM9-CA; L5C5N9-CA

Figura 30 - Espectros de FTIR para as amostras calcinadas após a adsorção.

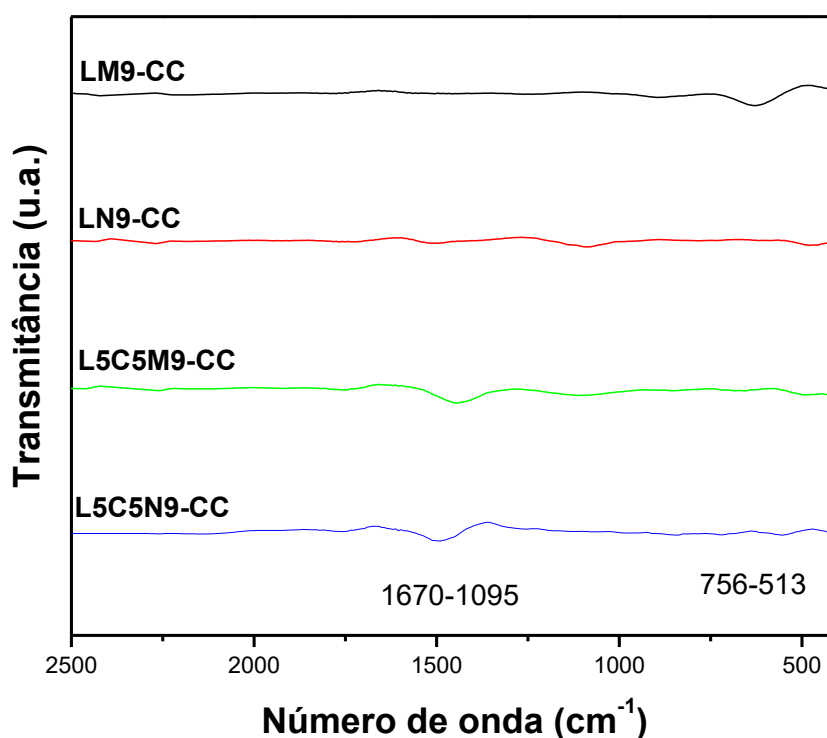


Tabela 10 - Atribuições feitas para os espectros de infravermelho dos materiais calcinados a 900 °C após a adsorção.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições	Material
1670-1095	Grupos C=C, N=N e S-O	LN9-CC; L5C5M9-CC; L5C5N9-CC
756-513	Ligação M-O	LM9-CC; L5C5N9-CC

Os espectros de FTIR para os materiais calcinados indicam a eficiência da temperatura de calcinação, visto que os grupos característicos das proteínas e do corante praticamente não aparecem, indicando que houve decomposição dos grupos orgânicos [114, 132]. É importante ressaltar que entre 1840 cm⁻¹ e 1340 cm⁻¹ há bandas em todos os espectros dos materiais antes da calcinação referentes aos grupos C=C e N=N e em torno de 879 cm⁻¹ é característico uma banda que pode ser atribuída a ligação S-O, com exceção do material LM9-CC

para os materiais calcinados. Estes grupos são característicos dos grupos presentes no corante, logo indicam a presença do corante na estrutura perovsquita, evidenciando a adsorção e nos materiais calcinados estes grupos praticamente não apareceram nos espectros [110, 115].

No intervalo de 745-540 cm^{-1} nos espectros dos materiais não calcinados, as vibrações indicam estiramento da ligação metal-oxigênio, evidenciando a presença de óxidos, como a perovsquita [112] porém esta banda diminui para os materiais calcinados com exceção do LM9-CC. As bandas referentes a presença de óxidos não apareceram em todos os materiais e nas amostras que se apresentaram elas são muito discretas, principalmente nos materiais calcinados, provavelmente isto seja referente a quantidade pouco expressiva da amostra submetida a análise e a diminuição das bandas provavelmente do corante.

4.4. Reutilização das perovsquitas na remoção do corante vermelho Congo

Após verificar que a estrutura perovsquita foi mantida em todos os materiais após os ensaios de adsorção, os mesmos foram calcinados e submetidos a novos ensaios de adsorção, que possibilitou a determinação da eficiência de adsorção e da quantidade de corante adsorvido em miligramas por grama de adsorvente e assim foi possível comparar as atividades adsorptivas dos materiais nos dois usos no tempo de 150 minutos, como mostra a Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de eficiência de adsorção (E%) e capacidade de adsorção (qe) para 1º uso e 2º uso dos materiais aplicados como adsorventes.

Materiais	1º uso		2º uso	
	E (%)	qe (mg/g)	E (%)	qe (mg/g)
LM9-C	75	38	74	38
LN9-C	86	44	92	47
L5C5M9-C	91	46	91	46
L5C5N9-C	94	48	75	38

As atividades adsorptivas dos materiais LM9-C e L5C5M9-C mantiveram praticamente as mesmas, ou seja, seu segundo uso foi pouco comprometido pela primeira atividade de adsorção, indicando talvez uma maior estabilidade destes materiais.

Os materiais puros à base de níquel apresentaram uma diferença significativa em seus dois usos. LN9-C teve um aumento considerável no segundo uso, ao contrário do material L5C5N9-C.

Os materiais à base de níquel foram os que apresentaram mais picos relativos a fases secundárias do que os materiais à base de manganês, que podem ter influenciado no primeiro uso na remoção do corante. Após o primeiro uso, alguns destes picos referentes as fases secundárias desapareceram para o material dopado de níquel devido ao achatamento provocado pela presença de picos muito intensos da perovskita e isto pode ter comprometido o seu segundo uso na remoção do corante e contribuído para a diminuição da sua capacidade em adsorver o corante vermelho Congo.

A adsorção do corante vermelho Congo nos dois usos possivelmente foi influenciada pelos defeitos estruturais e as vacâncias geradas por estes defeitos, comprometendo a atividade adsorptiva na superfície dos materiais [132].

5 CONCLUSÕES

O método proteico modificado utilizando o colágeno como agente quelante pode ser utilizado para produzir óxidos com estrutura perovsqita do tipo $\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MO}_3$ e LaMO_3 ($\text{M} = \text{Ni}$ ou Mn). Com base nas análises feitas, concluiu-se que se formou a estrutura perovsqita em todos os materiais.

A obtenção do material monofásico foi confirmada para LM9-C enquanto que nos outros materiais houve o aparecimento de algumas fases secundárias, sendo assim conclui-se que o método de síntese foi mais eficiente para a síntese do material puro à base de manganês por possivelmente apresentar melhor interação com o agente quelante, o colágeno.

Os materiais sintetizados pelo método proteico modificado apresentaram áreas superficiais maiores que os materiais encontrados na literatura obtidos por outros métodos de síntese, característica positiva, visto que espera-se que materiais com maiores áreas superficiais, tenham maiores atividades de adsorção.

Todos os materiais estudados foram eficientes na remoção do corante vermelho Congo em meio aquoso com valores de eficiência entre 75% e 94%. As amostras à base de níquel foram as que apresentaram maiores eficiências, mesmo verificando através de algumas técnicas que o manganês interagiu melhor com o agente quelante que o níquel. Tal efeito pode ser explicado possivelmente pela maior área superficial.

Na aplicação dos modelos cinéticos observou-se que tanto o modelo de pseudo primeira ordem como o modelo de pseudo segunda ordem apresentaram resultados coerentes, com quantidades de corante adsorvido muito próximas dos valores experimentais. O modelo de pseudo primeira ordem foi o que melhor se ajustou aos valores experimentais, pois os valores de R^2 foram os mais próximos de 1, com exceção do material LN9-C cujo R^2 maior foi para o modelo de pseudo segunda ordem. Entretanto, em relação a velocidade, o modelo cinético de segunda ordem foi que apresentou maiores constantes de velocidade e analisando este parâmetro, o material L5C5N9-C foi o que apresentou maiores constantes de velocidade para ambos os modelos, estando de acordo com o

resultado experimental, visto que foi a amostra que teve maior atividade adsorptiva.

No estudo da influência da massa na remoção do corante vermelho Congo em meio aquoso, o comportamento foi esperado. O sistema com maior massa de perovskita teve maior eficiência, pois ao aumentar a massa do adsorvente, conseqüentemente aumenta-se a quantidade de sítios ativos para que ocorra a adsorção, sendo as eficiências de remoção do corante de 41% para 50 mg, 58% para 75 mg e 75% para 100 mg.

No estudo da influência da concentração do corante no meio aquoso observou-se que ao aumentar a concentração do corante vermelho Congo, a eficiência de adsorção diminuiu, sendo 93% para 10 mg L⁻¹, 75% para 34 mg L⁻¹ e 72% para 51 mg L⁻¹. A diminuição da eficiência de adsorção com o aumento da concentração do corante vermelho Congo ocorreu devido a mesma justificativa dada ao estudo de massa. Ao aumentar a concentração do corante, aumentou-se a quantidade de moléculas de adsorvato, porém a quantidade de sítios ativos do adsorvente são as mesmas para todos os sistemas.

A análise de DRX dos materiais após os ensaios de adsorção foi importante pois foi verificado que a estrutura perovskita foi mantida, mostrando o quanto ela é estável, sendo possível a reutilização de todos os materiais como adsorvente.

Todos os materiais foram eficientes ao serem reutilizados na adsorção do corante vermelho Congo em meio aquoso com eficiências entre 74% e 92%. As atividades adsorptivas dos materiais à base de manganês mantiveram praticamente as mesmas, ao contrário dos materiais à base de níquel, provavelmente isto aconteceu porque os materiais LN9-C e L5C5N9-C apresentaram mais fases secundárias que as amostras LM9-C e L5C5M9-C e alguns dos picos dessas fases secundárias não apareceram nos padrões de difração após a adsorção. Portanto, este pode ser um indicativo que as fases secundárias influenciaram na adsorção.

6 REFERÊNCIAS

- [1] Soares, A. B.; Silva, P. R. N.; Freitas, J. C. C.; Almeida, C. M. Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo perovskita LaBO_3 (B = Mn, Ni, Fe). *Química Nova* **2007**, 30, 1062-1066.
- [2] Gade, R.; Ahemed, A.; Yanapu, K. L.; Abate, S. Y.; Tao, Y.; Pola, S. Photodegradation of organic dyes and industrial wastewater in the presence of layer-type perovskite materials under visible light irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, 6, 4504-4513.
- [3] Zhang, H.; Wei, C.; Huang, Y.; Wang, J. Preparation of cube micrometer potassium niobate (KNbO_3) by hydrothermal method and sonocatalytic degradation of organic dye. *Ultrasonics Sonochemistry* **2016**, 30, 61-69.
- [4] Gugulothu, S.; Singh, S. A.; Madras, G. Superior adsorption capacity of strontium titanate and titania composites for anionic dyes removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, 5, 4663-4675.
- [5] Gadekar, M. R.; Ahammed, M. Modelling dye removal by adsorption onto water treatment residuals using combined response surface methodology-artificial neural network approach. *Journal of Environmental Management* **2019**, 231, 241-248.
- [6] Liang, J.; Ning, X.; Sun, J.; Song, J.; Hong, Y.; Cai, H. An integrated permanganate and ozone process for the treatment of textile dyeing wastewater: Efficiency and mechanism. *Journal of Cleaner Production* **2018**, 204, 12-19.
- [7] Rambabu, K.; Bharath, G.; Monash, P.; Velu, S.; Banat, F.; Naushad, M.; Arthanareeswaran, G.; Show, P. L. Effective treatment of dye polluted wastewater using nanoporous CaCl_2 modified polyethersulfone membrane. *Process Safety and Environmental Protection* **2019**, 124, 266-278.

- [8] Liu, X.; Tian, J.; Li, Y.; Sun, N.; Mi, S.; Xie, Y.; Chen, Z. Enhanced dyes adsorption from wastewater via Fe_3O_4 nanoparticles functionalized activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, 373, 397-407.
- [9] Liu, J.; Wang, N.; Zhang, H.; Baeyens, J. Adsorption of Congo red dye on $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles. *Journal of Environmental Management* **2019**, 238, 473-483.
- [10] Pavithra, K. G.; Kumar, P. S.; Jaikumar, V.; Rajan, P. S. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, 75, 1-19.
- [11] Tran, H. N.; Wang, Y.; You, S.; Chao, H. Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of π - π interactions. *Process Safety and Environmental Protection* **2017**, 107, 168-180.
- [12] Iqbal, M. J.; Ashiq, M. N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of Hazardous Materials B* **2007**, 139, 57-66.
- [13] Pelekani, C.; Snoeyink, V. L. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon* **2001**, 39, 25-37.
- [14] Gamoudi, S.; Srasra, E. Adsorption of organic dyes by HDPyp-modified clay: Effect of molecular structure on the adsorption. *Journal of Molecular Structure* **2019**, 1193, 522-531.
- [15] Dallago, R. M.; Smaniotto, A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova* **2005**, 28, 433-437.
- [16] Fideles, R. A.; Teodoro, F. S.; Xavier, A. L. P.; Adarme, O. F. H.; Gil, L. F.; Gurgel, L. V. A. Trimellitated sugarcane bagasse: A versatile adsorbent for removal of cationic dyes from aqueous solution. Part II: Batch and continuous

adsorption in a bicomponent system. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, 552, 752-763.

[17] Elkady, M. F.; Ibrahim, A. M.; El-Latif, A. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination* **2011**, 279, 412-423.

[18] Filho, S. H. S.; Vinaches, P.; Pergher, S. B. C. Zeolite synthesis in basic media using expanded perlite and its application in Rhodamine B adsorption. *Materials Letters* **2018**, 227, 258-260.

[19] Nassar, M. Y.; Abdelrahman, E. A. Hydrothermal tuning of the morphology and crystallite size of zeolite nanostructures for simultaneous adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 242, 364-374.

[20] Brião, G. V.; Janh, S. L.; Foletto, E. L.; Dotto, G. L. Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, 508, 313-322.

[21] Liu, F.; Leung, Y. H.; Djuricic, A. B.; Ng, A. M. C.; Chan, W. K. Native Defects in ZnO: Effect on Dye Adsorption and Photocatalytic Degradation. *The Journal of Physical Chemistry* **2013**, 117, 12218-12228.

[22] Harisma, Y.; Fujita, T.; Kano, Y.; Imae, I.; Komaguchi, K.; Ooyama, Y.; Ohshita, J. Lewis-Acid Sites of TiO₂ Surface for Adsorption of Organic Dye Having Pyridyl Group as Anchoring Unit. *The Journal of Physical Chemistry* **2013**, 117, 16364-16370.

[23] Molla, A.; Li, Y.; Mandal, B.; Kang, S. G.; Hur, S. H.; Chung, J. S. Selective adsorption of organic dyes on graphene oxide: Theoretical and experimental analysis. *Applied Surface Science* **2019**, 464, 170-177.

- [24] Liu, R.; Fu, H.; Yin, H.; Wang, P.; Lu, L.; Tao, Y. A facile sol combustion and calcination process for the preparation of magnetic $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanopowders and their adsorption behaviors of Congo red. *Powder Technology* **2015**, 274, 418-425.
- [25] Deng, H.; Mao, Z.; Xu, H.; Zhang, L.; Zhong, Y.; Sui, X. Synthesis of fibrous LaFeO_3 perovskite oxide for adsorption of Rhodamine B. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2019**, 168, 35-44.
- [26] Yahya, N.; Aziz, F.; Jamaludih, N. A.; Mutalib, M. A.; Ismail, A. F.; Salleh, W. N. W.; Jaafar, J.; Yusof, N.; Ludin, N. A. A review of integrated photocatalyst adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2018**, 6, 7411-7425.
- [27] Yang, E.; Moon, D. J. Synthesis of LaNiO_3 perovskite using an EDTA-cellulose method and comparison with the conventional Pechini method: application to steam CO_2 reforming of methane. *RSC Advance* **2016**, 6, 112885-112898.
- [28] Wang, L.; Li, J.; Feng, M.; Min, L.; Yang, J.; Yu, S.; Zhang, Y.; Hu, X.; Yang, Z. Perovskite-type calcium titanate nanoparticles as novel matrix for designing sensitive electrochemical biosensing. *Biosensors and Bioelectronics* **2017**, 96, 220-226.
- [29] Bi, J.; Yang, S.; Zhong, S.; Wang, J.; Fan, C.; Chen, X.; Liu, Y. An insight into the effects of B-site transition metals on the activity, activation effect and stability of perovskite oxygen electrodes for solid oxide electrolysis cells. *Journal of Power Sources* **2017**, 363, 470-479.
- [30] Cihlar Jr, J.; Vrba, R.; Castkova, K.; Cihlar, J. Effect of transition metal on stability and activity of La-Ca-M-(Al)-O ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}$ and Mn) perovskite oxides during partial oxidation of methane. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 19920-19934.

- [31] Callister, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8 ed. John Wiley & Sons, LTC, 2002.
- [32] Kinnunen, P.; Ismailov, A.; Solismaa, S.; Sreenivasan, H.; Raisanen, M.; Levanen, E.; Illikainen, M. Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics – A review. *Journal of Cleaner Production* **2018**, 174, 634-649.
- [33] Hossain, A.; Roy, S.; Sakthipandi, K. The external and internal influences on the tuning of the properties of perovskites: An overview. *Ceramics International* **2019**, 45, 4152-4166.
- [34] Kozlovskiy, A.; Kenzhina, I.; Zdorovets, M. Synthesis, phase composition and magnetic properties of double perovskites of $A(\text{FeM})\text{O}_{4-x}$ type ($A=\text{Ce}$; $M=\text{Ti}$). *Ceramics International* **2019**, 45, 8669-8676.
- [35] Garcia, G. S.; Rachadel, P. L.; Machado, R. A. F.; Hotza, D.; Costa, C. D. Membranas de condução mista iônica e eletrônica (MIEC): Composições, Preparação e Desempenho. *Química Nova* **2014**, 37, 2, 302-307.
- [36] Margellou, A.G.; Papadas, I. T.; Petrakis, D. E.; Armatas, G. S. Development of enhanced surface area LaFeO_3 perovskites using amino acids as templating agents. *Materials Research Bulletin* **2016**, 83, 491-501.
- [37] He, G.; Baumann, S.; Liang, F.; Hartmann, H.; Jiang, H.; Meulenberg, W. A. Phase stability and oxygen permeability of Fe-based $\text{BaFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{X}_{0.05}\text{O}_3$ ($X = \text{Zr}, \text{Ce}, \text{Ca}$) membranes for air separation. *Separation and Purification Technology* **2019**, 220, 176-182.
- [38] Sunarso, J.; Hashim, S. S.; Zhu, N.; Zhou, W. Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. *Progress in Energy and Combustion Science* **2017**, 61, 57-77.
- [39] Moure, C.; Peña, O. Recent advances in perovskites: Processing and properties. *Progress in Solid State Chemistry* **2015**, 43, 123-148.

- [40] Li, F.; Xia, X.; Li, Q.; Liang, Z.; Zhao, S. The preparation and oxygen permeability of calcium-doped Ba-Sr-Ca-Co-Fe-O perovskite material. *Ceramics International* **2015**, 41, 12295-12302.
- [41] Ashok, A.; Kumar, A.; Bhosale, R. R.; Almomani, F.; Malik, S. S.; Suslov, S.; Tarlochan, F. Combustion synthesis of bifunctional LaMnO_3 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) perovskites for oxygen reduction and oxygen evolution reaction in alkaline media *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, 809, 22-30.
- [42] Tanabe, E. Y.; Assaf, E. M. Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de NO com CO. *Química Nova* **2009**, 32, 5, 1129-1133.
- [43] Yang, Q.; Wang, D.; Wang, C.; Li, X.; Li, K.; Peng, Y.; Li, J. Facile surface improvement method for LaCoO_3 for toluene oxidation. *Catalysis Science & Technology* **2018**, 8, 3166-3173.
- [44] Zhu, J.; Li, H.; Zhong, L.; Xiao, P.; Xu, X.; Yang, X.; Zhao, Z.; Li, J. Perovskite oxides: preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catal.* **2014**, 4, 2917-2940.
- [45] Cassia-Santos, M.R.; Mendes, S. B.; Gurgel, M. F. C.; Figueiredo, A. T.; Godinho Jr., M.; Braz, C. E. M.; Long, E. Influência do lantânio nas propriedades estruturais do SrSnO_3 . *Cerâmica* **2014**, 60, 259-266.
- [46] Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline Earth titanates and coating method using the same to form a capacitor. *United States Patent Office* **1967**.
- [47] Gaki, A.; Anagnostaki, O.; Kioupis, D.; Perraki, T.; Gakis, D.; Kakali, Optimization of LaMO_3 (M: Mn, Co, Fe) synthesis through the polymeric precursor route. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, 451, 305-308.

- [48] Prado, L.R.; Resende, N. S.; Silva, R. S.; Egues, S. M. S.; Salazar-Banda, G. R.; Influência do método de síntese para a preparação de nanopartículas de titanato de bário. *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Florianópolis, **2014**.
- [49] Vieira, D. A.; Ribeiro, M. A.; Costa, A. C. F. M.; Simões, A. N.; Kiminami, R. H. G.A.; Gama, L. Avaliação estrutural e morfológica de pós $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_5$ sintetizado pelos métodos de reação de combustão e Pechini. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* **2008**, 3, 26-30.
- [50] Santos, J. C.; Pedrosa, A. M. G.; Mesquita, M. E. Síntese da perovskita do tipo LaNiO_3 através do método dos precursores quelantes usando EDTA: Otimização do teor de agente quelante. *Química Nova* **2011**, 34, 8, 1339-1342.
- [51] Moraes Júnior, E. O.; Leite, J. O.; Santos, A. G.; Souza, M. J. B.; Garrido Pedrosa, A. M. Nickel-based perovskite catalysts: synthesis and catalytic tests in the production of syngas. *Cerâmica* **2018**, 64, 436-442.
- [52] Santos, J. C.; Souza, M. J. B.; Mesquita, M. E.; Pedrosa, A. M. G. Synthesis of LaNiO_3 perovskite by the proteic gel modified method using collagen. *Scientia Plena* **2012**, 8, 1-6.
- [53] Santos, J. C.; Souza, M. J. B.; Ruiz, J. A. C.; Melo, D. M. A.; Mesquita, M. E.; Pedrosa, A. M. G. Synthesis of LaNiO_3 perovskite by the modified proteic gel method and study of catalytic properties in the syngas production. *Journal of the Brazilian Chemical Society (Impresso)* **2012**, 23, 1858-1862.
- [54] Menezes, J. C. A.; Macêdo, M. A. Filmes Finos de LiMn_2O_4 via processo solgel proteico. *Scientia Plena* **2005**, 1, 23-29.
- [55] Nelson, D. L.; Cox, M. M. *Princípios de Bioquímica de Lehninger*, 5.ed. Porto Alegre: Artmed, 2011.

- [56] Santos, A. G.; Leite, J. O.; Souza, M. J. B.; Gimenez, I. F.; Garrido Pedrosa, A. M. Effect of the metal type in perovskites prepared by modified proteic method in dye adsorption from aqueous medium. *Ceramics International* **2018**, 44, 5743-5750.
- [57] Samaei, S. M.; Gato-Trinidad, S.; Altaee, A. The application of pressure-driven ceramic membrane technology for the treatment of industrial wastewaters – A review. *Separation and Purification Technology* **2018**, 200, 198-220.
- [58] Hong, J.; Lie, M.; Rizhi, C.; Wanquin, J.; Weihong, X.; Nanping, X. Progress on Porous Ceramic Membrane Reactors for Heterogeneous Catalysis over Ultrafine and Nano-sized Catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2013**, 21, 205-215.
- [59] Zhou, L.; Zhou, H.; Hu, Y.; Yan, S.; Yang, J. Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue. *Journal of Environmental Management* **2019**, 234, 245-252.
- [60] Nishihora, R. K.; Rachadel, P. L.; Quadri, M. G. N.; Hortza, D. Manufacturing porous ceramic materials by tape casting – A review. *Journal of the European Ceramic Society* **2018**, 38, 988-1001.
- [61] Mo, H.; Nan, H.; Lang, X.; Liu, S.; Qiao, L.; Hu, X. Influence of calcium doping on performance of LaMnO₃ supercapacitors. *Ceramics International* **2018**, 44, 9733-9741.
- [62] Chen, H.; Motuzas, J.; Martens, W.; Costa, J. C. D. Degradation of azo dye Orange II under dark ambient conditions by calcium strontium copper perovskite. *Applied Catalyst B: Environmental* **2018**, 221, 691-700.
- [63] Nan, H.; Hu, X.; Tian, H. Recent advances in perovskite oxides for anion-intercalation supercapacitor: A review. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2019**, 94, 35-50.

[64] Silva, P. R. N. Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química Nova* **2004**, 27, 1, 35-41.

[65] Lim, H. S.; Lee, M.; Kang, D.; Lee, J. W. Role of transition metal in perovskites for enhancing selectivity of methane to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**, 43, 20580-20590.

[66] Paiva, A. K. O.; Batista, J. J. S.; Wanderley, J. B. M.; Borges, F. M. M.; Melo, D. M. A. Estudo comparativo de perovskitas $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}(\text{Co},\text{Mn})\text{O}_3$ obtidas pelo método dos precursores poliméricos para utilização em catálise de combustão. *Cerâmica* **2004**, 60, 144-148.

[67] Wang, L.; Li, J.; Wang, Y.; Zhao, L. Preparation of nanocrystalline $\text{Fe}_{3-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ferrite and their adsorption capability for Congo red. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 196, 342– 349.

[68] Gonçalves, A. M.; Lima-Côrrea, R. A. B.; Assaf, J. M. Lithium and calcium based perovskite type oxides for ethylic transesterification. *Catalysis Today* **2017**, 279, 177-186.

[69] Dabrowski, A. Adsorption – from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* **2001**, 93, 135-224.

[70] Nagpal, M.; Kakkar, R. Use of metal oxides for the adsorptive removal of toxic organic pollutants. *Separation and Purification Technology* **2019**, 211, 522-539.

[71] Sherlala, A. I. A.; Raman, A. A. A.; Bello, M. M.; Asghar, A. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. *Chemosphere* **2018**, 193, 1004-1017.

[72] Jiang, D.; Chen, M.; Wang, H.; Zeng, G.; Huang, D.; Cheng, M.; Liu, Y.; Xue, W.; Wang, Z. The application of different typological and structural MOFs-based

materials for the dyes adsorption. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 380, 471-483.

[73] Masel, I. R. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1996.

[74] Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G; S. C.; *Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

[75] Xiong, J.; Di, J.; Zhu, W.; Li, H. Hexagonal boron nitride adsorbent: Synthesis, performance tailoring and applications. *Journal of Energy Chemistry* **2020**, 40, 99-111.

[76] Karimi, S.; Yarak, M. T.; Karri, R. R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2019**, 107, 535-553.

[77] Simonin, J. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 300, 254-263.

[78] Zakhama, S.; Dhaouadi, H.; M'Henni, F. Nonlinear modelisation of heavy metal removal from aqueous solution using *Ulva lactuca* algae. *Bioresource Technology* **2011**, 102, 786-796.

[79] Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. Adsorption of food dyes acid blue 9 and food yellow 3 onto chitosan: Stirring rate effect in kinetics and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 197, 164-170.

[80] Ali, I.; Basheer, A. A.; Mbianda, X. Y.; Burakov, A.; Galunin, E.; Burakova, I.; Mkrtchyan, E.; Tkachev, A.; Grachev, V. Graphene based adsorbents for

remediation of noxious pollutants from wastewater. *Environment International* **2019**, 127, 160-180.

[81] Popa, N.; Visa, M. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. *Advanced Powder Technology* **2017**, 28, 1866-1876.

[82] Zhang, Z.; Zeng, C.; Peng, B. Adsorption properties of magnetic carbon nanotubes for patulin removal from aqueous solution systems. *Food Control* **2019**, 102, 1-10.

[83] Kumar, P. S.; Korving, L.; Keesman, K. J.; van Loosdrecht, M. C. M.; Witkamp, G. Effect of pore size distribution and particle size of porous metal oxides on phosphate adsorption capacity and kinetics. *Chemical Engineering Journal* **2019**, 358, 160-169.

[84] Feng, T.; Zhang, F.; Wang, J.; Wang, L. Application of Chitosan-Coated Quartz Sand for Congo Red Adsorption from Aqueous Solution. *Journal of applied Polymer* **2012**, 125, 1766-1772.

[85] Tavakkoli, H.; Hamed, F. Synthesis of $Gd_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3$ perovskite-type nanopowders for adsorptive removal of MB dye from water. *Res Chem Intermed* **2016**, 42, 3005-3027.

[86] Ghosh, B. K.; Hazra, S.; Naik, B.; Ghosh, N. N. Preparation of Cu nanoparticle loaded SBA-15 and their excellent catalytic activity in reduction of variety of dyes. *Powder Technology* **2015**, 269, 371-378.

[87] Brillas, E.; Martínez-Huitle, C.; A. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalyst B: Environmental* **2015**, 166-167, 603-643.

- [88] Karimifard, S.; Moghaddam, M. R. A. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment* **2018**, 640-641, 772-797.
- [89] Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, 209, 172-184.
- [90] Xing, X.; Deng, D.; Li, Y.; Chen, N.; Liu, X.; Wang, Y. Macro-/nanoporous Aldoped ZnO via self-sustained decomposition of metal-organic complexes for application in degradation of Congo red. *Ceramics International* **2016**, 42, 18914-18924.
- [91] Saratale, R. G.; Saratale, G. D.; Chang, J. S.; Govindwar, S. P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2011**, 42, 138-157.
- [92] Naseem, K.; Farooqi, Z. H.; Begum, R.; Infan, A. Removal of Congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using sodium borohydride in the presence of various inorganic nano-catalysts: A review. *Journal of Cleaner Production* **2018**, 187, 296-307.
- [93] Nasrollahzadeh, M.; Atarod, M.; Sajadi, S. M. Green synthesis of the Cu/Fe₃O₄ nanoparticles using *Morinda morindoides* leaf aqueous extract: A highly efficient magnetically separable catalyst for the reduction of organic dyes in aqueous medium at room temperature. *Applied Surface Science* **2016**, 364, 636-644.
- [94] Ganapuram, B. R.; Alle, M.; Dadigala, R.; Dasari, A.; Maragoni, V.; Guttena, V. Catalytic reduction of methylene blue and Congo red dyes using green synthesized gold nanoparticles capped by salmalia malabarica gum. *International Nano Letters* **2015**, 5, 215-222.

- [95] Arabi, S. M.; Lalehloo, R. S.; Olyai, M. R. T. B.; Ali, G. A. M.; Sadegh, H. Removal of congo red azo dye from aqueous solution by ZnO nanoparticles loaded on multiwall carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2019**, 106, 150-155.
- [96] Khan, A.; Rehman, Z.; Rehman, M.; Khan, R.; Zulfiqar, Waseem, A.; Iqbal, A.; Shah, Z. H. CdS nanocapsules and nanospheres as efficient solar lightdriven photocatalysts for degradation of Congo red dye. *Inorganic Chemistry Communications* **2016**, 72, 33-41.
- [97] Cao, D.; Wang, J.; Zhang, Q.; Wen, Y.; Dong, B.; Liu, R.; Yang, X.; Geng, G. Biodegradation of triphenylmethane dye crystal violet by *Cedecea davisae*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2019**, 210, 9-13.
- [98] Mahanthappa, M.; Kottam, N.; Yellappa, S. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue dye using CuS-CdS nanocomposite under visible light irradiation. *Applied Surface Science* **2019**, 475, 828–838.
- [99] Abdelkader, E.; Nadjia, L.; Rose-Noelle, V. Adsorption of Congo red azo dye on nanosized SnO₂ derived from sol-gel method. *International Journal of Chemistry* **2016**, 7, 53-70.
- [100] Kong, J.; Yang, T.; Rui, Z.; Ji, H. Perovskite-based photocatalysts for organic contaminants removal: Current status and future perspectives. *Catalysis Today* **2019**, 327, 47-63.
- [101] Bradha, M.; Vijayaraghavan, T.; Suriyaraj, S. P.; Selvakumar, R.; Ashok, A. M. Synthesis of photocatalytic La_(1-x)A_xTiO_{3.5-δ} (A=Ba, Sr, Ca) nano perovskites and their application for photocatalytic oxidation of congo red dye in aqueous solution. *Journal of Rare Earths* **2015**, 33, 62.
- [102] Oliveira, F. S.; Pimentel, P. M.; Oliveira, R. M. P. B. Melo, D. M. A.; Melo, M. A. F. Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate

crystals synthesized using gelatin as organic precursor. *Materials Letters* **2010**, 64, 2700-2703.

[103] D'Souza, E.; Fulke, A. B.; Mulani, N.; Ram, A.; Asodekar, M.; Narkhede, N.; Gajbhiye, S. N. Decolorization of Congo red mediated by marine *Alcaligenes* species isolated from Indian West coast sediments. *Environmental Earth Sciences* **2017** 76,721.

[104] Guo, J.; Khan, S.; Cho, S.; Kim, J. Preparation and immobilization of zinc sulfide (ZnS) nanoparticles on polyvinylidene fluoride pellets for photocatalytic degradation of methylene blue in wastewater. *Applied Surface Science* **2019**, 473, 425-432.

[105] Imanieh, M. H.; Rad, M. H.; Nadarajah, A.; González-Platas, J.; RiveraLópez, F.; Martín, I. R. Novel perovskite ceramics for chemical looping combustion application. *Journal of CO₂ Utilization* **2016**, 13, 95-104.

[106] Merino, N. A.; Barbero, B. P.; Ruiz, P.; Cadús, L. E. Synthesis, characterisation, catalytic activity and structural stability of $\text{LaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\lambda}$ perovskite catalysts for combustion of ethanol and propane. *Journal of Catalysis* **2006**, 240, 245-257.

[107] Cruz, R. M.; Falcón, H.; Peña, M. A.; Fierro, J. L. G. Role of bulk and surface structures of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ perovskite-type oxides in methane combustion. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 33, 45-55.

[108] Sanaeshoar, T.; Tavakkoli, H.; Mohave, F. A facile and eco-friendly synthesis of imidazo[1,2-a]pyridines using nano-sized LaMnO_3 perovskite-type oxide as an efficient catalyst under solvent-free conditions. *Applied Catalysis A: General* **2014**, 470, 56-62.

[109] Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. 4^a ed. Cengage Learning: São Paulo, SP, 2010.

[110] Aquino, F. M.; Melo, D. M. A.; Pimentel, P. M.; Braga, R. M.; Melo, M. A. F.; Martinelli, A. E.; Costa, A. F. Characterization and thermal behavior of PrMO_3 ($\text{M} = \text{Co}$ or Ni) ceramic materials obtained from gelatin. *Materials Research Bulletin* **2012**, 47, 2605-2609.

[111] Silva, V. D.; Silva, R. M.; Grilo, J. P. F.; Loureiro, F. J. A.; Fagg, D. p.; Medeiros, E. S.; Macedo, D. A. Electrochemical assessment of novel misfit Ca-cobaltite-based composite SOFC cathodes synthesized by solution blow spinning. *Journal of European Ceramic Society* **2018**, 38, 2562-2569.

[112] Singh, H.; Rajput, J. K. Chelation and calcination promoted preparation of perovskite-structured BiFeO_3 nanoparticles: a novel magnetic catalyst for the synthesis of dihydro-2-oxypyrrroles. *Biomaterials* **2018**, 53, 3163-3188.

[113] Kan, W. H.; Lussier, J.; Bieringer, M.; Thangadurai, V. Studies on polymorphic sequence during the formation of the 1:1 ordered perovskite-type $\text{BaCa}_{0.335}\text{M}_{0.165}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) using in situ and ex situ powder X-ray diffraction. *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 10085-10093.

[114] Gomes, M. A.; Magalhães, L. G.; Paschoal, A. R.; Macedo, Z. S.; Lima, A. S.; Eguiluz, K. I. B.; Salazar-Banda, G. R. An Eco-Friendly Method of BaTiO_3 Nanoparticle Synthesis Using Coconut Water. *Journal of Nanomaterials*. **2018**, 1-7.

[115] Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 3^a ed. John Wiley and sons: New York, 1977.

[116] Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*. 5rd ed. Pearson: New York, 2014.

[117] Wu, Y.; Chu, B.; Zhang, M.; Yi, Y.; Dong, L.; Fan, M.; Jin, G.; Zhang, L.; Li, B. Influence of calcination temperature on the catalytic properties of $\text{LaCu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_3$ catalysts in NO_x reduction. *Applied Surface Science* **2019**, 481, 1277-1286.

- [118] Lepy, W. C.; Naser, S.; Nazhat, S. N. Effect of processing parameters on textural and bioactive properties of sol–gel-derived borate glasses. *Journal of Materials Science* **2017**, 52, 8973-8985.
- [119] Peng, T.; Zhao, D.; Dai, K.; Shi, W.; Hirao, K. Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles with Mesoporous Anatase Wall and High Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 4947-4952.
- [120] Cai, Y.; Zhu, X.; Hu, W.; Zheng, C.; Yang, Y.; Chen, M.; Gao, X. Plasma-catalytic decomposition of ethyl acetate over LaMO_3 (M = Mn, Fe, and Co) perovskite catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, 70, 447-452.
- [121] Amirfakhri, S. J.; M. J.; Berk, D. Electrocatalytic activity of LaNiO_3 toward H_2O_2 reduction reaction: Minimization of oxygen evolution. *Journal of Power Sources* **2014**, 272, 248-258.
- [122] Limnologia (UFRN) Divulgação Científica e Discussões Acadêmicas. <https://limnologia.wordpress.com/tag/fotodegradacao/> (acessada em 18 de janeiro de 2019).
- [123] Mahmoodi, N. M.; Oveisi, M.; Bakhtiari, M.; Hayati, B.; Shekarchi, A. A.; Bagheri, A.; Rahimi, S. Environmentally friendly ultrasound-assisted synthesis of magnetic zeolitic imidazolate framework - Graphene oxide nanocomposites and pollutant removal from water. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, 282, 115-130.
- [124] Zhao, M.; Yuan, Q.; Zhang, H.; Li, C.; Wang, Y.; Wang, W. Synergy of adsorption and photocatalysis on removal of high-concentration dye by $\text{Ag/AgCl/Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanocomposite using $\text{Bi}_{12}\text{O}_{17}\text{Cl}_2$ as bismuth source. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 782, 1049-1057.
- [125] Silva, C. E. F.; Gama, B. M. V.; Gonçalves, A. H. S.; Medeiros, J. A.; Abud, A. K. S. Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time,

temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. *Journal of King Saud University – Engineering Sciences* **2019**.

[126] Satapathy, M. K.; Banerjee, P.; Das, P. Plant-mediated synthesis of silver-nanocomposite as novel effective azo dye adsorbent. *Applied Nanoscience* **2015**, 5, 1-9.

[127] Banerjee, P.; Barman, S. R.; Mukhopadhyay, A.; Das, P. Ultrasound assisted mixed azo dye adsorption by chitosan–graphene oxide nanocomposite. *Chemical Engineering Research and Design* **2017**, 117, 43-56.

[128] Ciola, R. *Fundamentos de Catálise*. 1ª ed. Editora Moderna: São Paulo, SP, 1981.

[129] Deka, D. J.; Gunduz, S.; Fitzgerald, T.; Miller, J. T.; Co, A. C.; Ozkan, U. S. Production of syngas with controllable H₂/CO ratio by high temperature coelectrolysis of CO₂ and H₂O over Ni and Co- doped lanthanum strontium ferrite perovskite cathodes. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, 248, 487-503.

[130] Esquedo, V. M.; Silva, J. B.; Quintana, T. M.; Dotto, G. L.; Pinto, L. A. A. Cinética de adsorção do corante amarelo Tartrazina por uma esponja megaporosa de quitosana. In X Encontro Brasileiro sobre adsorção, 2014, São Paulo.

[131] Alfredo, A. P. C.; Gonçalves, G. C.; Lobo, V. S.; Montanher, S. F. Adsorção de azul de Metileno em casca de batata utilizando sistemas em batelada e coluna de leito fixo. *Revista Virtual de Química* **2015**, 7, 1909-1920.

[132] Chakraborty, S.; Pal, M.; J. Highly selective and stable acetone sensor based on chemically prepared bismuth ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. **2019**, 787, 1204-1211.

7 APÊNDICES

Figura 7.1—Sistema aquoso dos nitratos de níquel e lantânio com o agente quelante, colágeno.

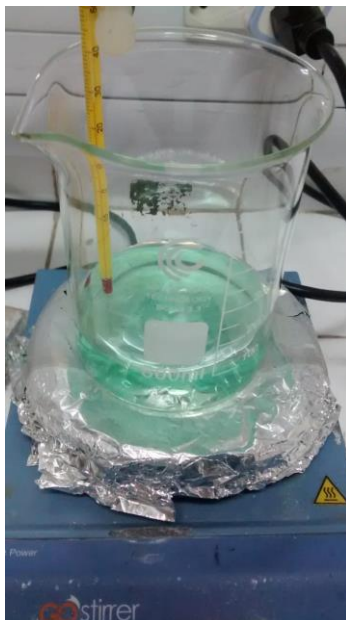


Figura 7.2 – Pó precursor tratado termicamente a 350 °C.



Figura 7.3 – Pó após a calcinação a 900 °C.



Figura 7.4 – Sistema inicial da perovsqita/solução corante a 34 mg L⁻¹.

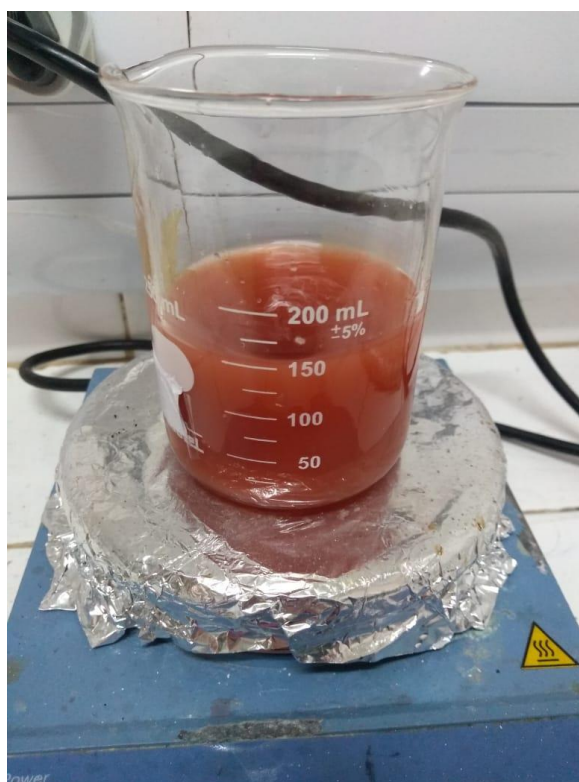


Figura 7.5 – Alíquotas das soluções dos ensaios de adsorção nos tempos 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos (da esquerda para a direita).



Figura 7.6 – Espectro de absorção do corante vermelho Congo a 34 mg L^{-1} .

